

Ж. ЛЕКОНТ

ИНФРАКРАСНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

LE RAYONNEMENT INFRAROUGE

par
JEAN LECOMTE

**GAUTHIER—VILLARS, EDITEUR
PARIS 1949**

ИНФРАКРАСНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

ПЕРЕВОД С ФРАНЦУЗСКОГО
ПОД РЕДАКЦИЕЙ
Л. А. ТУМЕРМАНА

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

ГОС. И. МОСКВА 1958

АННОТАЦИЯ

Руководство по применению инфракрасного излучения в самых различных областях науки и техники, от физики и химии до контроля за качеством продукции и раскрытия преступлений. Содержит большое количество ценных практических данных. Частично восполняет давно образовавшийся пробел в нашей литературе по инфракрасному излучению. Рассчитана на студентов физико-математических факультетов государственных университетов и педвузов, а также на специалистов в области оптики, химического анализа и криминалистики.

Ж. Леконт.

Инфракрасное излучение.

Редактор *Л. В. Гессен.*

Техн. редактор *С. С. Гаврилов.*

Корректор *И. С. Цеткова.*

Сдано в набор 28/III 1958 г. Подписано к печати 17/IX 1958 г. Бумага 60×92¹/₁₆.
Физ. печ. л. 36,5+1 вклейка. Условн. печ. л. 36,98. Уч.-изд. л. 35,83. Тираж 8000 экз.
Т-09078. Цена книги 19 р. 90 к. Заказ № 149.

Государственное издательство физико-математической литературы.
Москва, В-71, Ленинский проспект, 15.

16-я типография Московского городского Совнархоза.
Москва, Трехпрудный пер., д. 9.

ОГЛАВЛЕНИЕ

От редактора перевода	7
Из предисловия автора	10
Введение	11

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ПРИМЕНЕНИЯ ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ, НЕ ТРЕБУЮЩИЕ СПЕКТРАЛЬНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

Применения в физике и технике

Глава 1. Промышленные применения лучистой энергии	19
§ 1. Общие соображения	19
§ 2. Источники лучистой энергии	21
§ 3. Основы и применение метода сушки инфракрасными лучами	25
§ 4. Преимущества и недостатки «инфракрасного метода»	31
§ 5. Некоторые практические применения	34
§ 6. Выводы	37
Глава 2. Применения инфракрасной фотографии	38
§ 7. «Инфракрасные цвета» в фотографии	40
§ 8. Невидимость инфракрасных излучений	83
§ 9. Особенности инфракрасной фотографии, связанные с большой длиной волны инфракрасного излучения	88
§ 10. Эффект Плотникова	101

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

ПРИМЕНЕНИЯ ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ, ТРЕБУЮЩИЕ СПЕКТРАЛЬНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

Глава 3. Неселективные приемники и техника эксперимента . .	107
§ 11. Неселективные приемники	107
§ 12. Техника эксперимента	138
Глава 4. Селективные приемники и их применение	184
§ 13. Фотопластинки	184
§ 14. Фосфографический метод и его применения	203
§ 15. Фотоэлементы и их применение	211

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава 5. Источники инфракрасного излучения (законы излучения; применение к оптической пирометрии)	229
§ 16. Источники инфракрасного излучения с дискретным спектром	229
§ 17. Законы теплового излучения	238
§ 18. Источники инфракрасного излучения со сплошным спектром	243
§ 19. Применение законов излучения к оптической пирометрии	270

Инфракрасная спектрометрия и ее физико-химические применения

Глава 6. Применение инфракрасных спектров поглощения и отражения для целей химического анализа	273
§ 20. Общие сведения об инфракрасных спектрах поглощения и отражения	273
§ 21. Инфракрасные спектры поглощения	284
§ 22. Инфракрасные спектры отражения	384

Глава 7. Применение инфракрасных спектров к определению структуры молекул	416
§ 23. Происхождение инфракрасных полос поглощения или отражения	416
§ 24. Тонкая структура инфракрасных вращательно-колебательных полос и ее применение к определению моментов инерции молекул и типов колебаний	423
§ 25. Применение чистовращательных спектров к определению моментов инерции молекул	442
§ 26. Исследование тонкой структуры вращательно-колебательных полос и выбор одной из нескольких возможных моделей молекул	448
§ 27. Применение инфракрасных спектров к исследованию колебаний молекул	453
§ 28. Применение инфракрасных спектров к исследованию точек перехода, а также невыделенных в химически чистом виде соединений	526

Литература	571
Предметный указатель	578

ОТ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

На протяжении последних десятилетий научная работа в области инфракрасной спектроскопии и научно-техническая разработка весьма разнообразных применений инфракрасных лучей развивались очень интенсивно и во все ускоряющихся темпах. Рост интереса к исследованиям в инфракрасной части спектра стимулировал выпуск промышленностью во всех технически развитых странах мира ряда новых весьма совершенных и почти полностью автоматизированных спектральных приборов для этой области, а также разработку новых и усовершенствование старых приемников инфракрасного излучения. В свою очередь создание этих технических средств исследования, сделавшее работу в этой области доступной весьма широкому кругу специалистов — инженеров, химиков, медиков, биологов и т. д., — стимулировало широкое развитие научных и прикладных работ по инфракрасным лучам.

Частоты электронных переходов лежат, как известно, преимущественно в ультрафиолетовой и видимой частях спектра. Напротив, частоты колебаний и вращений атомов и отдельных групп их в молекулах лежат в инфракрасной области. Поэтому инфракрасная спектроскопия является при изучении строения молекул и межмолекулярных воздействий таким же основным и важнейшим орудием исследования, каким при изучении структуры электронной оболочки атома служат методы спектроскопии в более коротковолновых участках спектра.

Аналогичное положение имеет место и в применении спектральных методов для целей анализа материалов и контроля технологических процессов в промышленности. Если эмиссионный спектральный анализ в ультрафиолетовой и видимой областях стал сейчас основным методом анализа во всех тех отраслях промышленности, в которых интерес сосредоточен на установлении атомарного состава вещества — в металлургии, машиностроении, геологии и т. д., — то всюду, где нас интересуют состав и структура молекул — в биологии, медицине, химической промышленности в самом широком смысле слова, — такое же значение приобретают сейчас методы, основанные на изучении инфракрасных

спектров поглощения и спектров комбинационного рассеяния. Быть может, наиболее впечатляющим примером успешности применения этих методов является та роль, которую они сыграли в открытии и выделении пенициллина, начавшего в медицине и биологии «эру антибиотиков», но пример этот далеко не единственный. С каждым годом методы инфракрасного спектрального анализа все шире внедряются в самых разнообразных отраслях промышленности и исследования.

Наряду с этим усиленно развиваются и различные методы использования энергии инфракрасного излучения. Важнейшими из них по своему народнохозяйственному значению являются методы прогрева и сушки различных промышленных материалов и изделий инфракрасными лучами. Рациональная разработка и широкое внедрение этих методов, несомненно, даст не только весьма существенную экономию тех огромных количеств топлива, которые сейчас тратятся на эти цели, но и во многих случаях существенно сократит затраты времени на эти процессы и обеспечит качественное их улучшение.

Весьма широкие и разнообразные применения получает в последнее время и фотографирование в инфракрасных лучах (см., например, книгу Соловьева «Фотография в инфракрасных лучах», М., 1957). В сочетании с современными средствами электроники, дающими возможность трансформировать инфракрасное изображение в видимое, использование инфракрасных лучей лежит также в основе современных методов «видения в темноте» и ряда других специальных применений¹⁾.

При таком положении дел все больше расширяется круг лиц, которых специальные интересы заставляют знакомиться с источниками инфракрасного излучения, способами его выделения, обнаружения и измерения и с важнейшими применениями инфракрасных лучей. Возникает острая потребность в книге, которая удовлетворила бы этим требованиям, и нам кажется, что предлагаемый советским читателям в русском переводе труд Ж. Леконта, одного из авторитетнейших специалистов в этой области, в большой мере является такой книгой. К сожалению, книга Леконта, напечатанная в оригинале в 1948—1949 г., по ряду причин выходит в русском переводе только в 1958 г. Десять лет — вообще срок немалый, а при том бурном развитии исследований в области инфракрасных лучей, о котором мы говорили выше, — это срок очень большой. Неудивительно поэтому, что в некоторых вопросах книга Леконта уже отстала от современного состояния науки и техники. В связи с этим при переводе были опущены главы, касающиеся применений инфракрасных лучей в биологии и ме-

¹⁾ См., например, книгу: И. А. Марголин и И. П. Румянцев, основы инфракрасной техники, Воениздат, М., 1957.

дицине, а также астрофизике. Поскольку, однако, научные основы этой отрасли знаний и ее применений за этот срок не изменились, предлагаемая книга, по нашему глубокому убеждению, будет и в своем теперешнем виде очень полезна указанным категориям читателей. Тем из них, кто пожелал бы ознакомиться с современным развитием затронутых в книге проблем, можно рекомендовать последнее издание «Handbuch der Physik», для которого Леконт написал очень обширный (свыше 400 страниц) обзор, отражающий состояние этой области на 1957 г.

При редактировании русского перевода мы не ставили перед собой задачу полностью привести материал книги в соответствие с современным состоянием науки и техники и ограничились лишь несколькими десятками примечаний и дополнений, цель которых — либо указать на некоторые новые книги, обзоры и статьи, в которых читатель может найти дополнительную и более современную информацию по затронутым в тексте вопросам, либо сообщить некоторые данные о выпускаемых советской промышленностью приборах, фотоматериалах и светофильтрах для инфракрасной области, а также о некоторых работах советских ученых.

Главы 1—5 переведены А. С. Хейнманом, за исключением § 8—10, 13 и 14, перевод которых сделал К. И. Мархилевич; главы 6 и 7 переведены А. С. Елинером.

Л. А. Тумерман

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ АВТОРА

Мы не ставили себе целью написать исчерпывающий труд по инфракрасным лучам вообще, или даже дать обзор, полностью характеризующий современное состояние проблемы с экспериментальной и теоретической точек зрения. Наша задача была более ограниченной. Не претендуя на большее чем поверхностное ознакомление со столь обширным предметом, мы собрали в этой книге данные о различных *применениях инфракрасного излучения*, касающихся столь разнородных областей, что соединение их воедино может даже показаться несколько странным. Применения этой области невидимых лучей, области, относительно малоизвестной и интенсивно изучаемой лишь в течение последних трех-четырех десятилетий, с каждым днем оказываются все более многочисленными и плодотворными. Здесь найдет широкое поле для своих исследований работник промышленности и ученый, врач и химик, биолог и физик.

Некоторые параграфы этой книги — особенно в первых главах — носят описательный характер; в других оказалось абсолютно необходимым коснуться некоторых теоретических вопросов. Например, для того чтобы книга могла хоть в какой-то мере оказаться полезной инженеру-химику, мы неизбежно должны были войти в рассмотрение некоторых теоретических рассуждений, связанных с изучением состава и строения химических соединений. Нашей целью не было написание очень популярной книги, в которой, например, пришлось бы избегать введения таких понятий, как понятие о длине волны изучаемого излучения, но мы старались сделать изложение возможно более доступным и интересным, главным образом путем увеличения числа иллюстраций. Читатель всегда сумеет выбрать те главы, которые в наибольшей степени соответствуют его вкусам и специальности.

Нам нередко приходилось выслушивать такое полусерьезное, полупутливое замечание: «Инфракрасный спектр! Какое великодушное название для романа-фельетона или для приключенческого кинофильма! Ну, а на самом деле, на что нужен этот самый спектр?» Автор надеется, что ему удалось ответить на этот вопрос и показать, что если некоторые применения инфракрасных лучей до сих пор еще имеют абстрактно-научный интерес, то другие уже вступают в область сугубо практического использования.

ВВЕДЕНИЕ

1. Природа и границы инфракрасного спектра¹⁾. В 1880 г. Гершель, передвигая термометр вдоль солнечного спектра, обнаружил наибольшее поднятие ртутного столбика в невидимой части спектра, расположенной непосредственно за красным его концом. Таким образом, открытие *инфракрасной* области спектра было осуществлено весьма простыми средствами. На рис. 1, воспроизведенном из статьи, напечатанной в те времена в журнале «Philosophical Transactions», изображена опытная установка Гершеля. Из трех термометров только первый находится в солнечном спектре и, следовательно, показывает повышение температуры относительно двух других, находящихся вне действия освещения и являющихся контрольными. На рис. 2 изображено распределение температур, определенное в этих опытах при помощи термометра.

Пунктирная кривая *R* изображает чувствительность глаза, т. е. ограничивает видимый спектр. Максимум кривой распределения температуры (заштрихованная площадь) расположен в невидимой части спектра. В 1835 г. Ампер с поистине гениальной смелостью высказал мысль, что невидимые лучи распространяются, отражаются, поляризуются и интерферируют совершенно так же, как лучи видимого света, и что они отличаются от последних только большей длиной волны или, что то же самое, меньшей частотой колебаний²⁾.

¹⁾ Термин «инфракрасный», по-видимому, введен еще Эд. Беккерелем в 1869 г. в отличие от термина «ультрафиолетовый», предложенного Стоксом примерно в 1852 г. В старых работах иногда встречаются также термины «ультракрасный», «внекрасный», «сверхкрасный», но в настоящее время обычно повсеместно употребляется только термин «инфракрасный». В Англии говорят «Infrared», а в Германии—«Ultrarot», или «Infrarot», в зависимости от того, идет ли речь о физике или о фотографической промышленности.

²⁾ Напомним, что длиной волны называется путь, проходимый волной за время полного периода. Скорость с распространения световых, инфракрасных и других лучей равна почти точно 300 000 км/сек. Длины волн λ измеряют в микронах ($1\mu = 0,001\text{ мм}$), в миллимикронах ($1m\mu = 0,001\mu = = 0,000001\text{ мм}$) и в ангстремах ($1\text{ \AA} = 0,1m\mu = 0,0001\mu = 0,0000001\text{ мм} = = 10^{-8}\text{ см}$).

Частота колебаний ν дается формулой $\nu = \frac{c}{\lambda}$. Например, длине волны 1μ из близкой инфракрасной области соответствует $\nu = 3 \cdot 10^{14}$, т. е. в 1 сек.

Постепенное расширение известной нам области инфракрасного спектра в сторону более длинных волн схематически показано на рис. 3.

Следует отметить, что границы между различными областями спектра не являются строго определенными; они до известной степени условны и указаны только приблизительно.

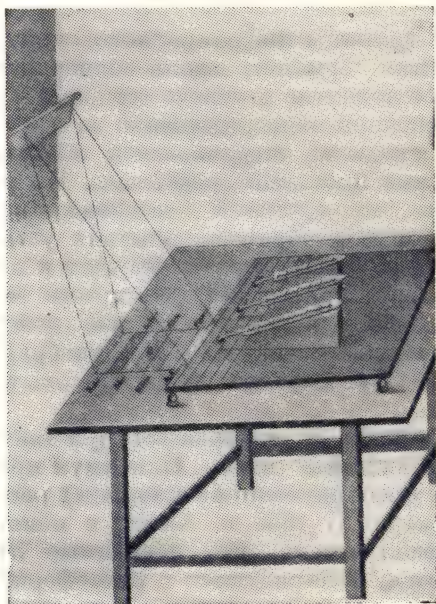


Рис. 1. Прибор, с помощью которого Гершель обнаружил существование инфракрасного спектра [1].

Первым заинтересовавшим исследователей вопросом являлось определение длин волн инфракрасного спектра.

Создание весьма чувствительных индикаторов, из которых первым является болометр Лэнглей (1881), позволило констатировать значительную протяженность этой новой области спектра. Постепенно новые методы, как, например, метод «остаточных лучей» (см. стр. 155) или метод «фокальной изоляции», которые осно-

происходит $3 \cdot 10^{14}$ колебаний. Во избежание употребления столь больших множителей, удобно вместо частот пользоваться волновыми числами, дающими число длин волн, укладывающихся на определенном отрезке, обычно на 1 см. Очевидно, волновое число $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$. Например, длине волны в $1 \mu = 10^{-4}$ см будет соответствовать волновое число $\bar{\nu} = 10\,000 \text{ см}^{-1}$.

ваны на значительном различии показателей преломления кварца в близкой инфракрасной области и в области длин волн, больших 50μ , позволили расширить инфракрасную область спектра приблизительно до 313μ . Но оставалось сделать еще один важный шаг. Лишь в 1924 г. Никольс и Тир обнаружили в излучении маленького электрического вибратора инфракрасные лучи. Таким образом, исходя из электрических колебаний и переходя к все более коротким волнам и, наоборот, все более удаляясь от видимой области

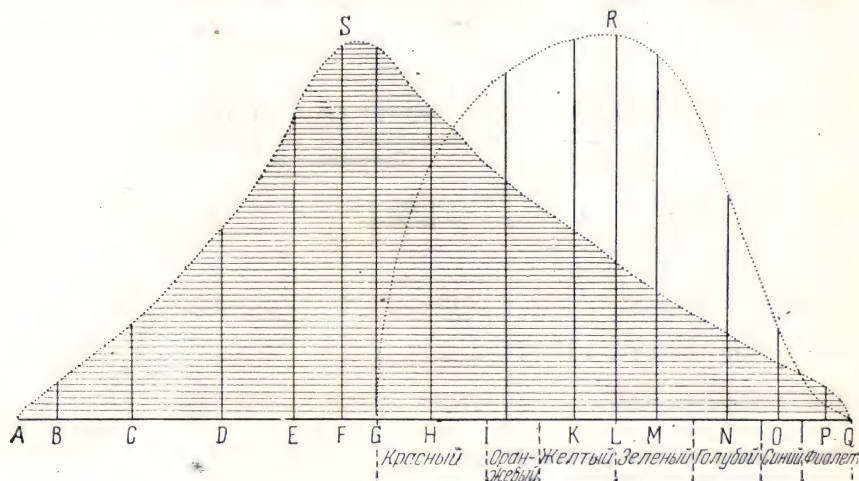


Рис. 2. Распределение температур в солнечном спектре по данным Гершеля [2].

спектра (рис. 3), оказалось возможным получить одни и те же лучи. Тем самым было показано, что между световыми и электромагнитными излучениями существует непрерывный переход без каких-либо разрывов. Это позволило заполнить последний пробел в гамме излучений, начинающейся от весьма коротковолновых лучей, испускаемых радиоактивными веществами ($\lambda \approx 0,005 \text{ \AA}$), и вплоть до герцовых (радио-) волн с длиной в несколько километров. С другой стороны, в согласии с известной теорией Максвелла инфракрасные лучи также оказались одним из видов электромагнитного излучения.

Таким образом, инфракрасная область спектра непрерывно простирается от красной границы видимого спектра (около $0,76 \mu$) до собственно электромагнитных волн (с длиной порядка нескольких сотен микрон). Можно видеть, что эта область весьма обширна, ибо, пользуясь музыкальными терминами, можно сказать, что она охватывает девять октав в логарифмической шкале длин волн,

в то время как собственно ультрафиолетовая область спектра охватывает две октавы (или несколько более пяти октав, если включить области Шумана и Лаймана), а видимый спектр — несколько меньше одной октавы.

Имея в виду практические применения, мы, как правило, будем рассматривать только часть спектра, расположенную между видимой областью и излучением с длиной волны не более 20 μ , что составляет около пяти октав. При рассмотрении табл. 1 нужно помнить, что строгой границы между различными видами излучений не существует.

Таблица 1

Положение инфракрасного спектра среди других излучений

Излучения	Граничные длины волн		Число октав
	в сантиметрах	в практических единицах	
Космические лучи	$(2-5) \cdot 10^{-12}$	от 0,0002 до 0,0005 Å	1,3
γ -излучение радия	$5 \cdot 10^{-11}$ — $1 \cdot 10^{-9}$	от 0,005 до 0,1 Å	4,3
Рентгеновские лучи	$1 \cdot 10^{-9}$ — $1 \cdot 10^{-7}$	от 0,1 до 10 Å	6,6
Рентгеновские лучи (мягкие) и ультрафиолетовые лучи	$1 \cdot 10^{-7}$ — $3,8 \cdot 10^{-6}$	от 10 до 100 Å	3,3
Ультрафиолетовые лучи (включая области Шумана и Лаймана)	$1 \cdot 10^{-6}$ — $3,8 \cdot 10^{-5}$	от 100 до 3800 Å	5,2
Видимый свет	$3,8 \cdot 10^{-5}$ — $7,6 \cdot 10^{-5}$	от 3800 до 7600 Å	1
Инфракрасное излучение . .	$7,6 \cdot 10^{-5}$ — $3,5 \cdot 10^{-3}$	от 0,76 до 350 μ	8,8
Промежуточная область . .	$3,5 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	от 0,35 до 1 мм	1,5
Короткие электрические волны	$1 \cdot 10^{-1}$ — $5 \cdot 10^3$	от 0,1 до 5000 см	15,6
Радиоволны	$5 \cdot 10^3$ — $2 \cdot 10^6$	от 50 до 20 000 м	8,7

2. Обнаружение инфракрасных лучей. Так как интересующая нас область спектра совершенно невидима, то прежде всего следует указать способы обнаружения этих излучений. Вблизи видимой области можно воспользоваться *фотографическим* методом

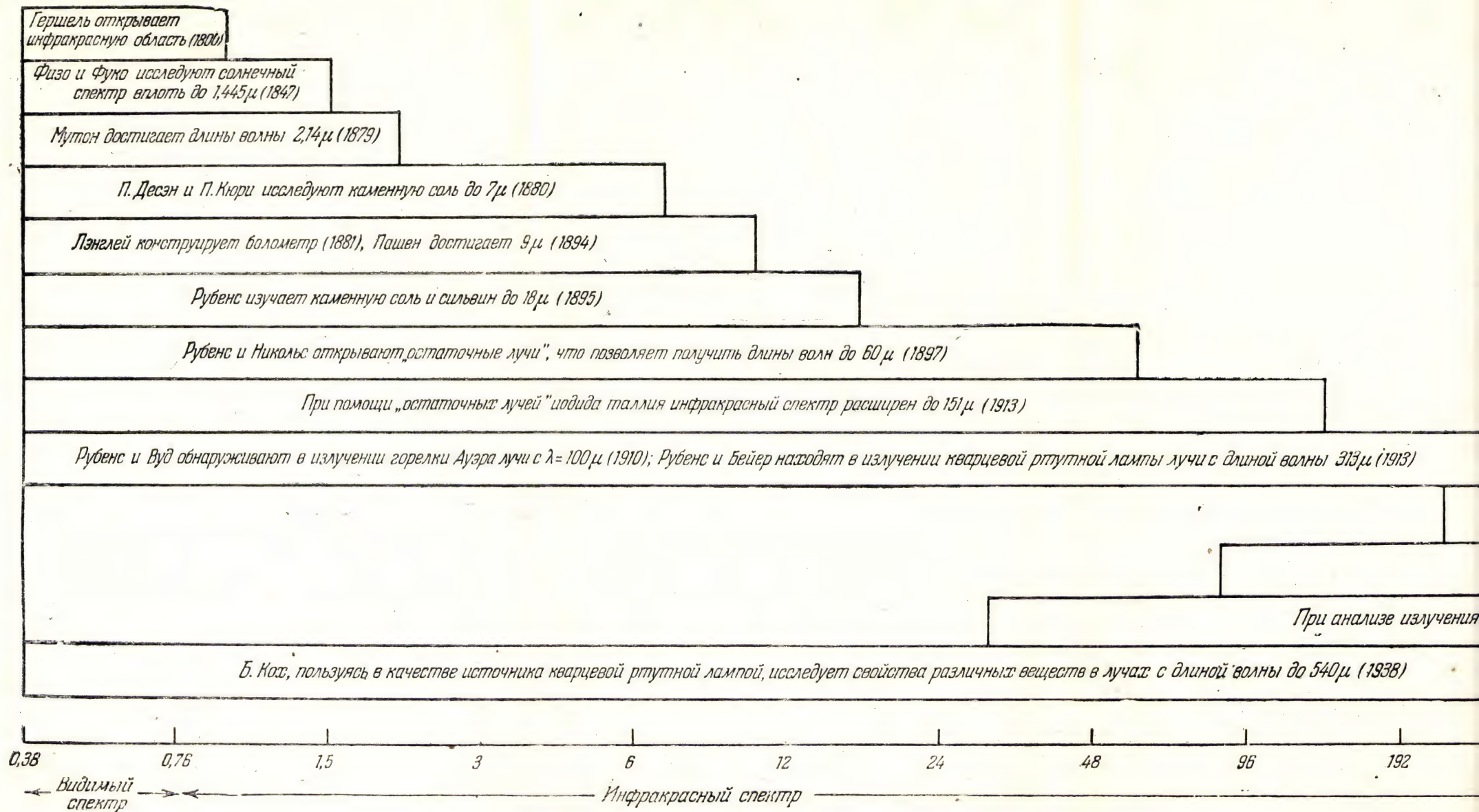
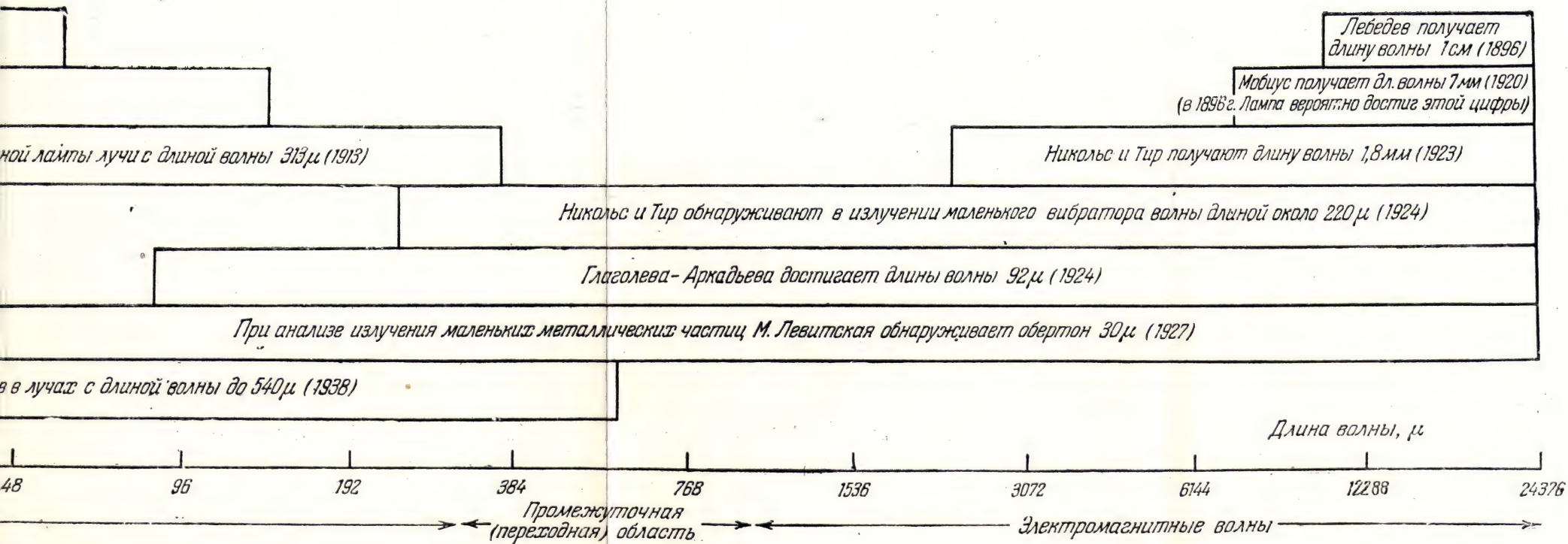


Рис. 3. Постепенное расширение изученной области инфракрасного спектра



постепенное расширение изученной области инфракрасного спектра.

(либо путем сенсibilизации фотоэмульсии, либо используя эффект Гершеля, см. стр. 38), *фосфорографическим* методом (в котором используется различное действие ультрафиолетовых и инфракрасных лучей на фосфоресцирующие вещества, см. стр. 203) и, наконец, *фотоэлементами* (которые дают фототоки, зависящие от интенсивности действующего на них инфракрасного излучения, см. стр. 211) и *фотосопротивлениями*. Все эти методы, которые позже будут рассмотрены в связи с их специальными применениями, называются *селективными* (избирательными), так как чувствительность соответствующих приборов и методов зависит от длины волны того участка спектра, в котором производится измерение. Первый метод пригоден в области длин волн до 1,3 μ , второй — примерно до 2 μ и третий — примерно до 4,5 μ .

Для измерений во всей инфракрасной области спектра в настоящее время используют тепловое действие этих лучей, измеряя либо суммарное излучение, либо разности температур между различными точками невидимого спектра. Для этого можно с равным успехом использовать:

болометр, в котором инфракрасное излучение, нагревая сопротивление, включенное в одно из плеч мостика Уитстона, нарушает его равновесие;

термоэлемент и *микрорадиометр*, в которых излучение, падающее на спай двух различных металлов, создает термоэлектрическую э.д.с. и соответствующий ток;

радиометр, в котором используется давление излучения.

Ни один из этих четырех приборов, описанных ниже (стр. 107), по-видимому, не исключает применения остальных; каждый из них имеет свои преимущества и своих сторонников. (В настоящее время термоэлементы и болометры, по-видимому, находят более широкое распространение, чем другие два прибора.) При помощи этих приборов удается определять разность температур, значительно меньшую 0,00001°.

Болометр, термоэлемент, микрорадиометр и радиометр называются *неселективными* (неизбирательными) приемниками, ибо их показания достаточно точно пропорциональны полученной энергии излучения независимо от длины волны. К тому же типу методов относится метод *испарения*, основы и применения которого будут указаны позже (см. стр. 132) и который сравнительно мало известен, так же как новый метод, описанный на стр. 136.

* * *

В течение длительного времени инфракрасный спектр называли *тепловым спектром*. Такой термин не точен сам по себе, поскольку

и все другие излучения спектра, даже далекий ультрафиолетовый или рентгеновские лучи, превращаются в тепло при их поглощении веществом. Однако при применении обычных источников (накаленных тел) эффект нагревания излучением обусловлен преимущественно инфракрасной частью этого излучения, так как по законам теплового излучения максимум кривой спектрального распределения излучения и значительная часть энергии излучения обычных источников расположены в невидимой длинноволновой области спектра.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

**ПРИМЕНЕНИЯ ИНФРАКРАСНОГО
ИЗЛУЧЕНИЯ,
НЕ ТРЕБУЮЩИЕ СПЕКТРАЛЬНОГО
РАЗЛОЖЕНИЯ**

ГЛАВА 1

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ ЛУЧИСТОЙ ЭНЕРГИИ

§ 1. Общие соображения

Напомним, что передача теплоты осуществляется тремя различными способами: *теплопроводностью, конвекцией и излучением*.

Первый случай имеет место, например, когда мы нагреваем один конец какого-нибудь металлического тела. Перенос тепла от горячего его конца к холодному не связан с перемещением частиц самого вещества. Второй случай имеет место, когда поток горячего воздуха или другого газа (или жидкости) находится в контакте с нагреваемым телом и передает ему калории, как это происходит в основном при применении электронагревательных приборов с элементами сопротивления. В третьем случае источник, имеющий более или менее высокую температуру (лампы накаливания, Солнце и т. д.) излучает энергию, которая превращается в теплоту в теле, поглощающем это излучение, причем доля превращенной в тепло лучистой энергии зависит от отражения и поглощения излучения поверхностью нагреваемого предмета. В случае конвекции максимальная температура, достигаемая нагреваемым телом, равна температуре теплопередающей среды, в то время как при излучении температура газообразной среды, разделяющей излучатель и приемник, может, естественно, оставаться значительно более низкой, чем температура первого и даже второго. Так, межпланетные пространства сохраняют температуру, близкую к абсолютному нулю, хотя мы получаем тепловую энергию от Солнца. Вообще, невозможно рассматривать одно из этих явлений, не принимая во внимание остальные. Так, например, стенки печи, предназначенной для нагревания конвекцией, излучают энергию, а твердое тело, нагреваемое излучением, в то же время теряет тепло и путем теплопроводности, и путем конвекции. Однако существенна независимость излучения от конвекции и теплопроводности. В первом случае мы имеем дело с испусканием квантов

энергии, в то время как в двух других результат зависит от столкновений между молекулами.

Известно, что теоретические формулы теплопередачи принципиально различаются в этих двух случаях. Формулы, описывающие *теплопроводность* и *конвекцию*, содержат разность температур между различными точками одного и того же твердого тела или между двумя находящимися в контакте твердыми телами (в случае теплопроводности), или между твердым телом и окружающим газом (в случае конвекции), в то время как при теплопередаче *излучением* следует применить закон Стефана — Больцмана (см. стр. 238), согласно которому в формулу теплопередачи войдет разность четвертых степеней абсолютных температур источника и окружающей среды.

Мы не будем рассматривать передачу тепла теплопроводностью, так как она играет незначительную роль в тех применениях инфракрасных лучей, которые изложены в этой главе. Вплоть до последних лет в промышленности использовали только конвекционный обогрев, и лишь в последнее время были признаны достоинства лучистой теплоты. Для ее использования необходимо специальное промышленное «инфракрасное оборудование». Чтобы сообразоваться с литературой, мы сохраним выражение «инфракрасный» как синоним лучистой энергии, хотя такое название не точно, как это уже было указано выше, поскольку лучистая энергия не ограничивается инфракрасной областью спектра.

Как и во многих других случаях, появление этой новой техники повлекло за собой настоящее увлечение: ее возможности преувеличивают, часто применяют в неподходящих условиях и к решению задач, для которых она не предназначена. В результате быстро охлаждаются к ней и начинают сомневаться в ее эффективности. Во время войны создались необычные условия, когда быстрота производства (путем уменьшения времени сушки в пять и даже более раз по сравнению с временем, которое требовалось в печах старого образца) была важнее себестоимости, по крайней мере для производства вооружения. Так, одна весьма наглядная фотография изображает туннель, снабженный «сушилными лампами», в котором передвигается вооруженный «с ног до головы» танк, окрашенная поверхность которого высыхает всего за 4 мин. Все это могло вызвать преждевременные надежды. Применительно к более нормальным условиям наша задача будет заключаться в том, чтобы установить истинное положение вещей и показать, что в довольно большом числе случаев разумное использование инфракрасных лучей в промышленности представляет известные преимущества. Они могут применяться в одних случаях для испарения растворителя, в других — для того чтобы вызывать превращения в облучаемом объекте в результате подвода лучистой энергии.

К первой группе относятся многочисленные промышленные применения, перечисленные в ряде статей Дерибере, печатав-

шихся с 1941 г.: «для сушки лаков, эмалей и красок в автомобильной и авиационной промышленности» (далее эти применения рассматриваются более подробно), «для сушки моторов с пропитанными обмотками, обмоток трансформаторов, кабелей и различных изоляторов; для бумаг и картона, печатных изделий, картин, фотографических негативов, фармацевтических и химических препаратов, абразивов, полировальных порошков, керамических изделий, клеев, латекса, резины, текстильных изделий, масел и жиров, табака и т. д.». В пищевой промышленности этим способом можно произвести либо собственно сушку (например, получение сухих продуктов из сырого теста — макарон, лапши и т. п.), либо концентрирование (молока, томатов), либо полное обезвоживание в целях консервирования (фрукты и овощи, зерновые, молочный порошок и т. д.). В последнее время в американских каталогах перечислены внушительные списки новых производств, в которых рекомендуется применение лучистой энергии для обжига, простого предварительного подогрева (обмотки, отливки, шестеренки, пластические массы, литейные формы, смолы, дерево, фибра и т. д.), сушки (замазки, песочные формы, придача водонепроницаемости, сушка металлических изделий после химической обработки водными растворами и т. д.) или обезвоживания (хлеб, глина, штукатурка, сталь, фибровые панели и т. д.).

Существуют также совершенно другие виды промышленного использования энергии, подводимой в виде инфракрасного излучения. Это имеет место при дужении, тонкой термической обработке металлов, местной закалке сталей, изготовлении легких сплавов, производстве зеркал, отжиге сплавов стекло — металлы в электронных лампах, обработке поверхности волокнистых материалов, пропитанных каучуком, соединении стенок серебряным припоем, перегонке нефти и бензинов и т. д.

Разумеется, остается еще много случаев, в которых, в основном по экономическим соображениям, промышленность вынуждена будет применять исключительно конвекционные печи.

§ 2. Источники лучистой энергии

В первых испытаниях, произведенных Гровеном на заводах Форда в 1935 г., применялись лампы накаливания с угольной нитью. Как будет показано позже, распределение энергии в спектре такой лампы приближается к распределению для черного тела такой же температуры. Вольфрамовые нити, напротив, излучают относительно больше видимого излучения, чем инфракрасного, причем суммарная излучательная способность их достигает всего 50—60% ее значения для черного тела. Поэтому для достижения той же мощности излучения температура вольфрамовой нити должна превышать температуру угольной. В обоих

случаях результаты одинаковы, но угольная нить вызывает более или менее быстрое потемнение внутренних стенок стеклянной колбы, что ведет к значительному уменьшению эффективности лампы. Форма нити также являлась предметом тщательных исследований. По-видимому, компактное расположение нити предпочтительнее, чем то, которое применяется для освещения, так как оно дает более равномерное распределение энергии в обычных условиях работы.

Можно пользоваться и обычными лампами, однако лучше при конструировании сушильных ламп стремиться к повышению

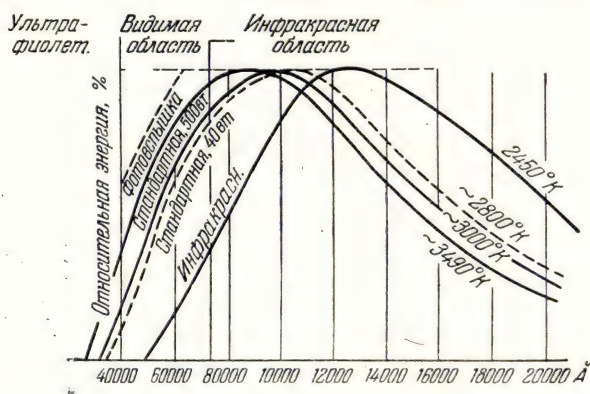


Рис. 4. Кривые распределения энергии в спектре лампы с вольфрамовой нитью при различных температурах (максимумы излучения приведены к одному значению ординаты) [3].

относительной мощности инфракрасного излучения при одинаковом расходе энергии. При конструировании обычных ламп основной задачей является максимальное уменьшение энергии, излучаемой в невидимой части спектра, тогда как в случае сушильных ламп мы встречаемся с совершенно противоположной задачей. Так, для обычной лампы в 500 *вт* мощность светового излучения составляет 12% полной излучаемой мощности, тогда как для «инфракрасной лампы» она уменьшена примерно до 2,2% (при температуре нити 2500° K). Максимум излучения этой лампы расположен около 1,3 μ (рис. 4), т. е., как мы увидим ниже (стр. 252), в заметно более длинноволновой области, чем максимум излучения обычных ламп, используемых для освещения, что представляет значительную выгоду с точки зрения эффективности новой техники. Более того, работа под меньшим напряжением, «сушильные лампы» имеют значительно более продолжительный срок службы, иногда 10 000 или 20 000 час. (вместо 1000 час. в среднем

для обычных ламп), особенно при вентилировании цоколя и патрона для устранения перегрева.

В Англии, по-видимому, используют главным образом «сушильные лампы» мощностью 250 *вт*, тогда как в Америке их мощность достигает 500 и 1000 *вт*, что позволяет получать более высокие температуры.

Эффективность ламп повышают при помощи металлического рефлектора, расположенного либо вне лампы, либо образованного слоем металла, покрывающим часть внутренней поверхности колбы. Небезразлично также расположение нити относительно рефлектора и профиль рефлектора, который изменяется вместе с формой нити и расстоянием, на котором находится облучаемый предмет¹⁾.

В области максимума излучения сушильных ламп с вольфрамовой нитью коэффициент отражения серебра, золота, родия, меди, анодноокисленного алюминия (способом «Альзак» или «Бриталь») достигает или превосходит 90%. (Напомним, что путем соответствующей химической обработки сначала увеличивают коэффициент отражения алюминия, а затем покрывают его защитным слоем.) Поэтому выбор между этими металлами определяется другими соображениями, например стоимостью металлического покрытия или его прочностью. В случае применения рефлекторов, находящихся вне колбы лампы, следует (если сушатся краски или лаки) периодически очищать их поверхность для удаления слоя, образующегося в результате конденсации паров. Этот слой обычно прочно пристает к рефлектору и значительно уменьшает его отражательную способность. Его удаление представляет сложную задачу, поскольку следует остерегаться нарушить отражающий слой. Лучшее всего это достигается обработкой хлористым метиленом, четыреххлористым углеродом или нормальным бутилацетатом.

Хотя первый патент Гровена на применение лучистой энергии датирован 1935 г., Икис и Хэйнс указывают, что уже в 1931 г. только на заводах Форда в Дирборне имелось 35 000 специальных ламп, предназначенных для сушки. В 1942 г. Карендон сообщил о существовании на другом заводе Форда (Ривер Руж) туннеля длиной 90 м, оборудованного 8500 лампами.

В качестве источника лучистой энергии наряду с лампами накаливания в последнее время с успехом применяют *газовые горелки*.

¹⁾ Для сушильных установок в СССР выпускаются зеркальные лампы марки ЗС. Они изготавливаются в колбах специальной расчетной формы, часть внутренней поверхности которых покрывается отражающим слоем серебра или алюминия. Эти лампы работают при несколько пониженной температуре накаливаемой нити, что смещает максимум излучения в ближнюю инфракрасную область и обеспечивает срок службы ламп в 2000 час. и более. Лампы ЗС изготавливаются на напряжение 127 и 220 в, мощностью 250 и 500 *вт*. (Прим. ред.)

Непосредственными излучателями лучистой энергии, в них являются либо твердые частицы угля, взвешенные в пламени, либо нагретые газы (двуокись углерода, пары воды, окись углерода) даже при полном отсутствии горения. Превосходным решением задачи обогрева излучением несветящегося пламени служит схема, изображенная на рис. 5. Пламя ударяется в огнеупорный диск, который нагревается примерно до 1200° . Отдельная камера сгорания отсутствует, и сгорание происходит в вогнутом огнеупорном диске таким образом, что одновременно полностью используются как конвекция, так и излучение. Так, при лужении олово

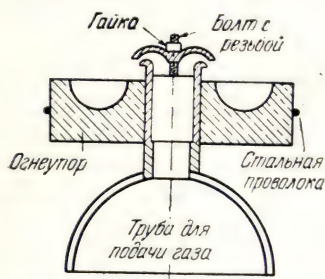


Рис. 5. Разрез горелки Бурдетта [4].

же специальные газовые горелки, огнеупорным частям которых придается нужная форма, чтобы энергия излучалась узкой щелью, малой поверхностью и т. д. При помощи таких горелок можно производить местную обработку деталей (зубьев круглой пилы, лезвий топоров, элементов гусениц танка, соприкасающихся с грунтом и т. д.), не затрагивая соседних металлических частей, которые должны быть менее ломкими или более ковкими. При помощи соответствующего охлаждения можно, если это необходимо, добиться упрочнения только наружной поверхности, избегая нагревания внутренних слоев, которые не изменяются. Существуют также машины, предназначенные для непрерывной работы (отжиг проволоки, изолирование проволоки резиной и т. д.).

Чтобы показать, что эти установки интересуют тяжелую промышленность, в одном обзоре была опубликована фотография, изображающая батарею газовых печей длиной 150 м, а американские каталоги предлагали установки, широко использующие лучистую энергию, испускаемую газовыми горелками.

Трудно сказать, должны ли лампы накаливания уступить первенство газовым горелкам. Конструкции с применением последних более просты и прочны, чем с лампами; они не требуют дорого-

стоящих рефлекторов и хрупких колб. Сторонники газа отмечают, что тепловая эффективность их метода более низка, но к. п. д. ламп часто уменьшается в результате осаждения лаков, красок и т. п. на колбах и потускнения рефлекторов. Можно избежать этих затруднений, по крайней мере частично, при помощи соответствующих щитов или экранов, но это обычно приводит к уменьшению экономичности. Газ дешевле электроэнергии и позволяет получать большие плотности энергии, которые, к тому же, можно регулировать при помощи простого крана. С другой стороны, присутствие пламени при обработке воспламеняющихся материалов нежелательно. По мнению авторитетных специалистов, газовые установки имеют большое будущее, несмотря на развитие и успехи, достигнутые в результате применения электричества.

Наконец, иногда пользуются также *темными излучателями*, работающими при температурах всего в несколько сотен градусов, т. е. излучающими главным образом в области между 1,5 и 6 μ ; однако, за исключением разве специальных случаев, применение таких излучателей связано с потерей большей части преимуществ обогрева излучением.

§ 3. Основы и применение метода сушки инфракрасными лучами

Рассмотрим в качестве первого примера сушку красок и запекание лаков, которые считаются наиболее характерными применениями этого метода¹⁾.

В общих чертах сушка производится следующим образом: обрабатываемый объект или объекты помещают в камеру подходящей формы, внутри которой находятся специальные лампы или газовые горелки. Для сушки крупных предметов, например автомобильных кузовов, колес или даже танков, пользуются туннелями (рис. 6 и 7) (отдельные камеры, например, для каждого кузова в последнее время уже не применяются). В случае плоских предметов или мелких деталей вместо камеры используют один плоский щит (или два плоских щита, если требуется, например, высушить листовое железо, окрашенное с обеих сторон). Обычно предметы — подвижные и перемещаются таким образом, чтобы в зоне сушки они находились в течение всего требуемого времени.

¹⁾ Советская промышленность накопила уже довольно значительный опыт применения инфракрасных лучей для сушки различных изделий. Данные по этому вопросу можно найти в «Инструктивном письме № 1/27» Государственной инспекции по промэнергетике и энергонадзору Министерства электростанций СССР (автор П. Д. Лебедев, М., Госэнергоиздат, 1954), а также в книге: П. Д. Лебедев, Сушка инфракрасными лучами, М., Госэнергоиздат, 1955. Там же дан достаточно полный список русской и зарубежной литературы по этому вопросу. (Прим. ред.)

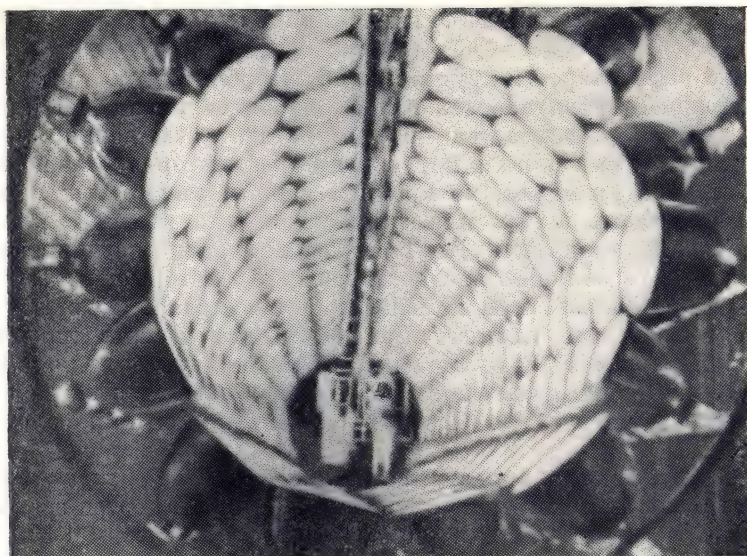


Рис. 6. Туннель для запекания синтетических эмалей, оборудованный сушильными лампами мощностью 250 *вт* [5].
Достигается температура до 204° С.

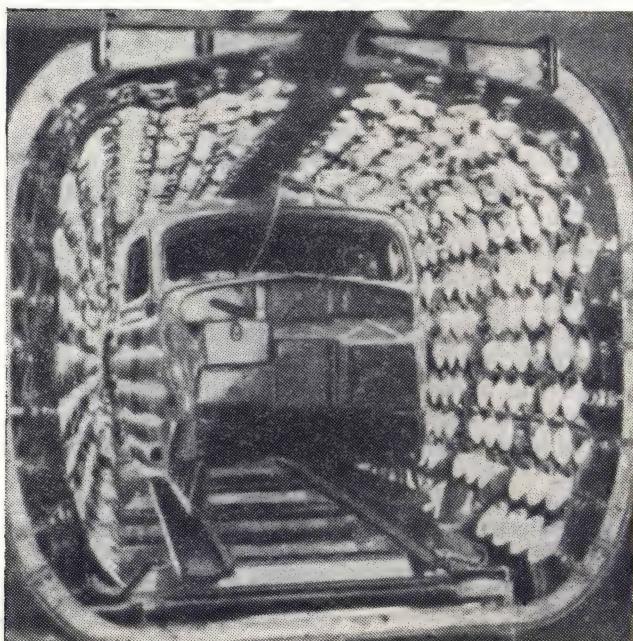


Рис. 7. Туннель больших размеров, предназначенный для сушки автомобильных кузовов [6].

Кроме того, изготовлены подвижные и переносные колокола, которыми накрывают высушиваемый объект. Эта установка особенно интересна для сушки автомобильных кузовов, окраска или лакировка которых в отдельных местах исправлялась. Обычно лампы располагаются на расстоянии 15—45 см от обрабатываемой поверхности, так что туннели и другие установки могут служить только для сушки предметов определенных размеров. Именно это навело на мысль о создании туннеля с подвижными стенками. Понятно, что число и расположение ламп внутри камер не является произвольным, и расстояния между ними зависят от требуемой температуры и расстояния до высушиваемого предмета (расстояния между лампами обычно равны 15—30 см).

Условия правильного использования тепла. В статье Тиллера [7] перечислены пять основных факторов, определяющих условия передачи тепла в новом методе: *интенсивность излучения,*

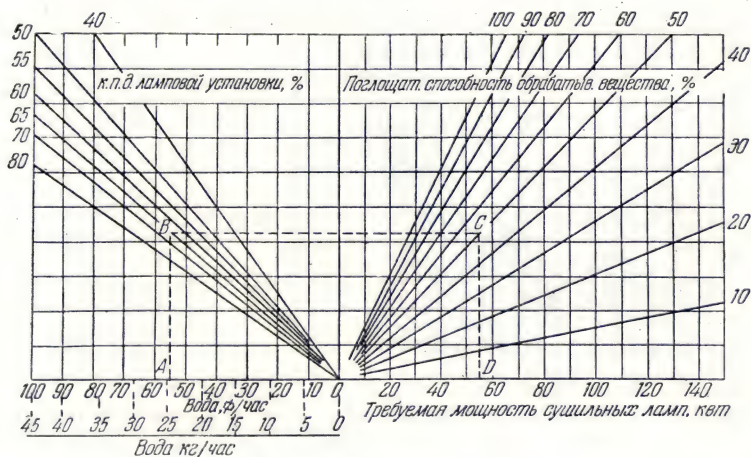


Рис. 8. Номограмма для определения мощности сушильных ламп, необходимой для испарения данного количества воды за 1 час [3].

поглощательная способность поверхности, температура окружающего воздуха, его циркуляция и фактор поверхности. Рассмотрим эти факторы в указанной последовательности.

В настоящее время имеются номограммы, позволяющие определить мощность ламп, необходимую, например, для испарения в течение часа определенного количества воды (рис. 8). Определим мощность, необходимую для испарения 25 кг воды в течение часа (точка А на графике). Если к. п. д. лампы равен 65%, то из точки А проводится прямая АВ, параллельная оси ординат, до пересече-

ния с прямой, соответствующей 65% в точке *B*. Далее, из *B* проводят прямую, параллельную оси абсцисс, до пересечения в точке *C* с прямой, соответствующей принятому значению поглощательной способности (в нашем примере это — прямая, соответствующая 50%). Проводя, далее, прямую *CD*, параллельную ординате, находим, что искомая мощность сушильных ламп равна 55 *квт*.

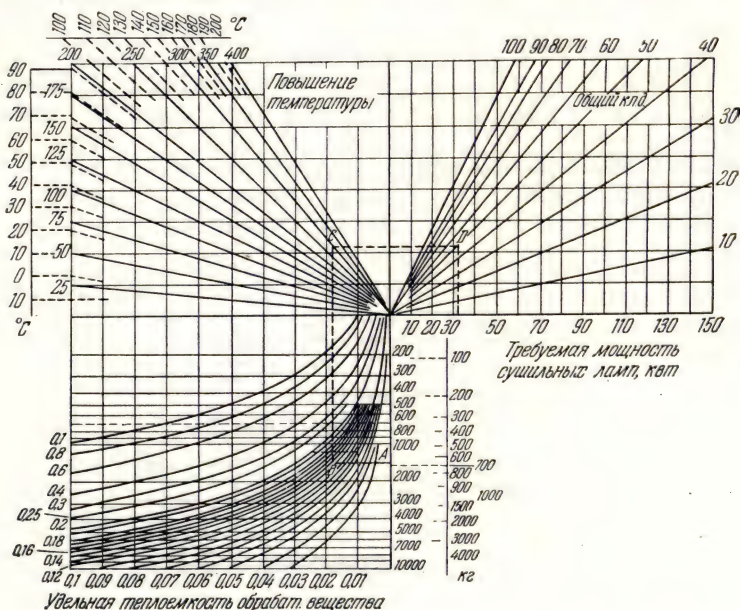


Рис. 9. Номограмма для вычисления мощности сушильных ламп, необходимой для нагревания данного количества вещества до определенной температуры [3].

На рис. 9 изображена другая номограмма, позволяющая вычислить мощность, необходимую для нагревания данной массы вещества до определенной температуры. Пользоваться этой номограммой нужно, как и в прошлом примере, следуя по линии *ABCD*, относящейся к случаю нагревания 679,5 *кг* до 149°. Точка *A* представляет массу, точка *B* лежит на кривой удельной теплоемкости вещества (0,12), точка *C* — на прямой, указывающей повышение температуры, а точка *D* — на прямой, указывающей общий к. п. д. (50%). Окончательно находим, что требуемая мощность равна 33 *вт*.

Очевидно, что время, необходимое для нагревания обрабатываемого предмета до различных температур, зависит от концентрации энергии. Пример такой зависимости изображен на рис. 10.

Чтобы сушка излучением протекала в хороших условиях, следует убедиться, что лучи в области между 1 и 1,6 μ для «сушильных ламп» или между 1,5 и 2,5 μ для газовых горелок а) достаточно поглощаются высушиваемой поверхностью и б) проникают на некоторую глубину под эту поверхность.

Что касается первого условия, то цвет объекта играет важную роль, которую, однако, не следует преувеличивать. Для указанных инфракрасных волн поглощательная способность уменьшается в следующем порядке: жженая кость, берлинская лазурь, хромовая зелень, хромовый желтый и белый. Ниже в связи с инфракрасной фотографией будет показано, что некоторые

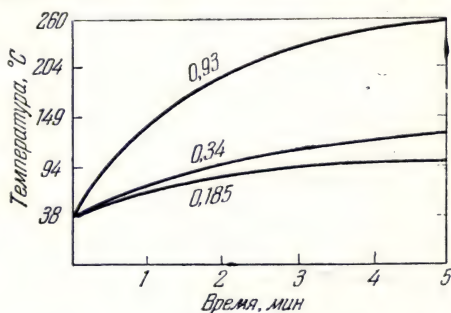


Рис. 10. Зависимость времени нагревания обрабатываемого предмета до различных температур от потока лучистой энергии (вт/см^2) [5].

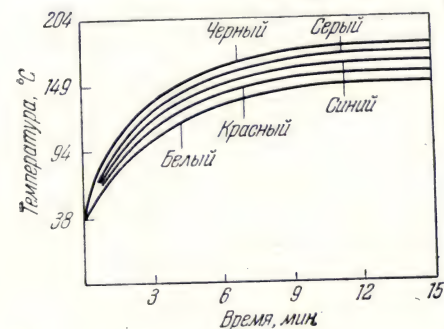


Рис. 11. Зависимость температуры от времени облучения слоев, окрашенных в различные цвета [5].

синие цвета выглядят весьма темными в инфракрасном свете, а другие — весьма «прозрачными». В соответствии с этим серые и черные краски высыхают быстрее светлых красок. В последнем случае результаты наименее удовлетворительны. Укажем, что добавление 0,1% берлинской лазури к хромовому желтому уже вызывает заметное увеличение поглощательной способности. Добавление свыше 10% берлинской лазури не дает никаких дополнительных преимуществ. Рис. 11 относится к постоянной концентрации энергии, равной 2 вт на 1 кв. дюйм ($6,45 \text{ см}^2$). В случае типографских красок некоторые пигменты сильно поглощают инфракрасные лучи, тогда как другие обладают значительным пропусканием. В зависимости от этих причин, результаты сушки могут быть плохими или хорошими. Позже мы увидим, что видимый цвет не позволяет предугадать ни пропускания или отражения инфракрасных лучей, ни (при равной энергии) коэффициента отражения окрашенной поверхности. Вода, обычные лаки и синтетические смолы, так же как

и многочисленные растворители (четырёххлористый углерод, бензол, спирты и т. д.), сравнительно прозрачны для инфракрасного излучения. Пропускание лаков быстро увеличивается с длиной волны (рис. 12).

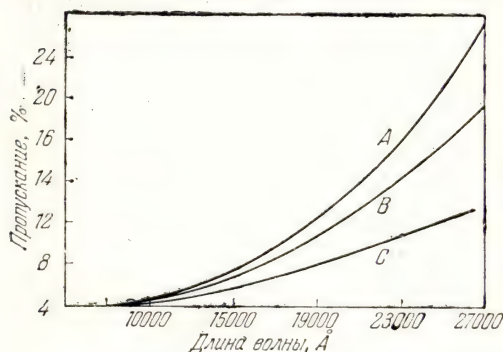


Рис. 12. Свежеокрашенное стекло:

А — бронзовый лак, толщина слоя 0,005 мм;
 В — красный основной, толщина 0,01 мм;
 С — черный лак, толщина 0,02 мм [6].

На рис. 13 показано спектральное распределение излучения сушильной лампы и кривая пропускания бронзового лака.

Ниже, при рассмотрении фотографических применений инфракрасных лучей, мы увидим, что древесина различных пород весьма сильно различается по пропусканию близких инфракрасных лучей.

Поэтому не следует удив-

ляться тому, что метод сушки инфракрасными лучами в случае одних древесных пород оказывается значительно более эффективным, чем в случае других; это, по крайней мере отчасти, обусловлено различиями в пропускании. С другой стороны, большая или меньшая глубина действия излучений, лежащего в близкой ин-

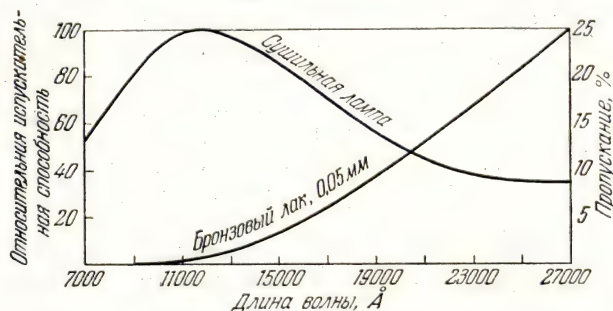


Рис. 13. Испускательная способность инфракрасной сушильной лампы и пропускание слоя высушиваемого вещества [6].

фракрасной области, может служить причиной непригодности этого метода, когда необходим чисто поверхностный эффект (например, при поджаривании сухарей).

Температура окружающего воздуха играет особенно важную роль. Если она превышает температуру обрабатываемых пред-

метов, то к нагреванию излучением добавляется нагревание путем конвекции. В противном случае будут иметь место потери тепла путем конвекции. Для устранения таких потерь современные печи для обогрева излучением снабжаются дополнительным подогревателем воздуха. Одним из существенных условий экономичной работы промышленных установок является строгий контроль за температурой воздуха.

Циркуляция воздуха определяет не только температуру, но и степень его насыщения парами в процессе сушки. Действительно, в этом процессе мы имеем ряд последовательных состояний равновесия между обрабатываемым телом и парами удаляемого вещества. Предположим, что сушка производится в герметически закрытой камере при определенной температуре, тогда сушка или обезвоживание прекратятся, когда давление пара достигнет определенной величины. Если же удалять продукты испарения сильной струей воздуха, то состояние равновесия будет нарушено и сушка или обезвоживание будут протекать непрерывно. Однако это может вызвать нежелательное охлаждение высушиваемого предмета. Следовательно, для каждого случая существуют оптимальные условия вентиляции, которые, очевидно, сильно зависят от условий работы. Особенно большое различие должно существовать между вентиляцией в установке с сушильными лампами или газовыми горелками, с одной стороны, и обычными печами, — с другой. Поэтому, чтобы сушка инфракрасными лампами или газовыми горелками в камере или на открытом воздухе дала желательные результаты, недостаточно расположить эти источники излучения в определенном количестве и на определенном расстоянии от высушиваемого или обезвоживаемого предмета, так как даже в случае достижения желаемого эффекта имеется риск бесполезной затраты значительного количества энергии и, следовательно, потери ценных преимуществ этого способа сушки.

Наконец, фактор поверхности, выражаемый сложной зависимостью от большого числа переменных, учитывает отношение между теплопередачей, конвекцией и излучением.

§ 4. Преимущества и недостатки «инфракрасного метода»

Как и все технические средства, этот метод обладает преимуществами и недостатками, зависящими от поставленной цели. Сравним результаты, полученные двумя методами — конвекцией и излучением, — сначала в общем виде, а затем на нескольких конкретных примерах.

Физические законы, изложенные в предыдущем параграфе, указывают на то, что метод излучения ведет к более значительной передаче тепла, чем метод конвекции. Так, до 90% энергии, излучаемой, например, нитью накала ламп, используется для нагрева.

Для повышения к. п. д. «инфракрасной установки» следует максимально увеличить разность температур между источником и обрабатываемым объектом.

В методе нагревания конвекцией температура обрабатываемого предмета не может превысить температуру окружающего воздуха, которую на практике трудно поднять выше 150° . В этом методе нельзя добиться ни высокой температуры, ни большой скорости теплопередачи. В частности, тонкие слои воздуха, адсорбированные нагреваемыми поверхностями, создают серьезное препятствие для теплопередачи и требуют применения больших скоростей воздуха и повышенных температур. Эти затруднения отпадают в методе нагревания излучением. В этом случае легко нагреть предмет до температуры выше 300° , хотя экономически выгодные установки работают между 170 и 225° . С другой стороны, так как электромагнитное излучение распространяется прямолинейно, то случается, что некоторые участки обрабатываемой поверхности не получают непосредственно излучения, испускаемого источником. Этот «эффект тени» отсутствует в методе конвекции.

Использование инфракрасных ламп (а также газовых горелок) позволяет немедленно приводить установку в действие. Для ламп это очевидно; один из конструкторов указывает, что в случае применения газа холодный огнеупор горелки нагревается до 1260° менее, чем за 45 сек. Поэтому новый метод, в отличие от метода конвекции, не требует ни предварительного подогрева печей, ни поддержания их в горячем состоянии во время перерывов в работе. Новый метод обладает большой гибкостью и требует небольших эксплуатационных расходов.

С другой стороны, колебания силы тока ведут к неравномерному нагреву различных предметов, находящихся на конвейере, а интенсивность излучения сушильных ламп уменьшается со временем. Выход из строя одной или нескольких ламп, немедленная замена которых часто затруднительна, нежелателен не только с точки зрения уменьшения количества излучаемой энергии, но и вследствие нарушения равномерности ее распределения. Кроме того, не следует забывать, что случайные перегревы могут значительно уменьшать срок службы ламп. Выше мы уже указывали на неприятности, которые вызываются конденсацией паров на колбах ламп и на рефлекторах. Понятно, что эти затруднения отпадают при сушке в конвекционных печах.

Обычно указывают, что сушка при помощи инфракрасных ламп более эффективна, поскольку она происходит на некоторой глубине.

Согласно законам излучения (см. стр. 238) конвекционная печь при температуре 100° или нескольких сотен градусов излучает главным образом сравнительно длинные волны. Они либо сильно

отражаются высушиваемым веществом, либо сильно поглощаются им и в результате проникают только на очень малую глубину (доли миллиметра). Поэтому в конвекционной печи непосредственная сушка протекает только в весьма тонком поверхностном слое вещества и с низким к. п. д. Для полного испарения необходимо, чтобы удаляемая жидкость под действием капиллярных сил проникала в поверхностный слой вещества, что увеличивает продолжительность сушки. Напротив, большая часть излучения, испускаемого специальными лампами, лежит в области между 1 и 2 μ . Эти лучи в случае красок и лаков проникают на значительную глубину вплоть до подложки, которую они непосредственно нагревают. Этим объясняется эффективность сушильных ламп. Однако недавние измерения, проведенные автором, по-видимому, показывают, что во многих случаях (пищевые продукты, керамические изделия, древесина и т. д.) лишь весьма незначительная доля энергии, излучаемой специальными лампами, проникает глубже 1 мм. Учитывая это обстоятельство, для объяснения глубинного действия сушильных ламп приходится делать различные предположения, например допустить ориентацию молекул, поскольку явление протекает столь быстро, что его можно лишь в незначительной степени приписать влиянию теплопроводности. Это явление нельзя также объяснить каталитическим действием излучения, как это делалось прежде. В этом можно убедиться, экспонируя в инфракрасных лучах одну из двух окрашенных сторон металлической пластинки. Обе стороны сохнут одинаково, если пластинка достаточно тонка, чтобы обеспечить хорошую теплопроводность. Точное значение длины волны излучения лишь слабо или совсем не влияет на скорость сушки.

Обычно установки для сушки при помощи излучения имеют значительно меньшие габариты, чем конвекционные печи, особенно в установках с лампами. Такие установки легко перемещать, а также увеличивать их размеры или изменять форму. Были предложены конструкции подвижных, снабженных лампами элементов, из которых можно монтировать туннели, форма, сечение и длина которых в точности соответствуют условиям их работы. Такая гибкость установки, т. е. легкая приспособляемость ее к различным задачам сушки, отсутствует в случае применения конвекционных печей.

В инфракрасных установках работа производится в исключительно благоприятных условиях с точки зрения чистоты и безопасности. Однако не следует упускать из виду, что в тех случаях, когда стоимость электроэнергии и, возможно, даже газа превышает стоимость тепловой энергии (получаемой сжиганием угля и других видов топлива), метод излучения должен применяться лишь после углубленного технического изучения, которое покажет его экономические преимущества.

§ 5. Некоторые практические применения

Перейдем теперь к сопоставлению некоторых полученных результатов. При этом окончательный вывод следует производить с большой осторожностью, так как экспериментальные условия часто не являются сравнимыми. Предполагая, что они сравнимы, часто приводят данные для радиационных печей последнего типа, с одной стороны, и конвекционных печей устаревшего образца, — с другой. Неудивительно, что при таком сравнении преимущества остаются на стороне первых.

Сушка красок и лаков. Согласно данным Хэйнса и Икиса [6], на автомобильных заводах Форда было установлено (с оговорками, сделанными нами выше), что сушка первого слоя краски автомобильного кузова в туннеле, оборудованном инфракрасными лампами, происходила за 7 мин. вместо 30 мин. в конвекционной печи при 120° . Второй слой сохнет за 14 мин. вместо 80 мин. в печи с паровым обогревом. При помощи ламп новых типов можно достигнуть более высоких температур, например таких, какие требуются для запекания некоторых синтетических эмалей (200° и выше). На заводах Стил Сторидж Файл Компани запекание синтетической эмали при помощи инфракрасных ламп длится 5 мин., в то время как раньше в конвекционной печи оно требовало от 2 до 4 час. Мы не можем подробно касаться детального исследования красок и лаков, которое, в частности, описано в книге Нельсона и Силмэна [4], или в уже цитированной статье Тиллера [7]. Отметим лишь, что в случае применения лаков, сушка которых производится путем простого испарения растворителя при сравнительно низкой температуре, применение инфракрасных лучей не дает заметного выигрыша во времени. В случае же применения лаков, требующих, помимо удаления растворителя, в основном окисления, а также полимеризации, сушка инфракрасными лучами обычно сокращает общее время операций, так как эти лучи нагревают лак быстрее, чем старые конвекционные печи. Особенно замечательны результаты применения инфракрасных лучей в случае покрытий, затвердевающих главным образом вследствие полимеризации. Работа при значительно более высокой температуре, чем в обычных печах, позволяет использовать многочисленные новые рецепты и вместе с тем сильно сокращает время, необходимое для затвердевания данной краски. Повышение температуры с 82° приблизительно до 110° сокращает время сушки с 1 час. до 1 мин. Возможно, что уменьшение времени пребывания предметов в печи приводит к меньшему потускнению поверхности.

Неоспоримое преимущество метода обогрева излучением заключается в том, что сушка слоя краски или лака протекает равномерно по всей массе и даже из глубины к поверхности слоя. Это позволяет избежать частого в конвекционных печах образо-

вания корки, когда поверхностная пленка оказывается высохшей, а под ней остается влажная масса.

С другой стороны, имеются указания, что тонкие заключительные отделки плохо удаются при перегреве, который иногда происходит в радиационных печах, и что этот недостаток устраняется в некоторых современных конвекционных печах.

Что касается окраски автомобильных кузовов, то уже много лет тому назад обычные покрытия или лаки были заменены более прочными запеченными эмалями. Так как запекание производилось в конвекционных печах при повышенной температуре (150°), то оно должно было предшествовать установке приборов и окончательной отделке, так что различные царапины на окраске обычно появлялись уже после сушки.

Напротив, в методе сушки инфракрасными лучами запекание эмали происходит в камере при значительно более низкой температуре, что позволяет избежать порчи приборов, которые могут быть смонтированы до запекания. Кроме того, можно ремонтировать автомобильные кузова, используя такие же эмали, какие применялись при первой окраске, или производить работы, не удаляя стекол, подушек и приборов, т. е. осуществлять действительно сверхбыструю сушку.

В качестве другого примера промышленного применения упомянем закрепление методом плавки красной краски, указывающей фабричную марку на эмалях запальных свечей. В радиационной печи запальные свечи достигают требуемой температуры ($650-700^{\circ}$) за 6—7 мин. и могут оставаться в ней 30 мин. без вреда для эмали и краски. Раньше такая операция производилась в нагреваемых никелевых трубах и занимала от 20 до 40 мин. Дерибере указывает, что инфракрасные лучи позволяют высушить промасленную бумагу (два слоя по 0,5 мм) примерно за 4 час. на расстоянии 20 см от сушильных ламп, в то время как после выдерживания в течение 12 час. в сушильной печи при $60-70^{\circ}$ бумага оставалась влажной.

Производство зеркал. Установлено, что серебрение протекает с большей скоростью и равномерностью при облучении инфракрасными лучами малой интенсивности, чем в токе горячего воздуха.

Полиграфическое производство. При относительно умеренном потреблении энергии (чтобы не портить бумагу) типографские краски высыхают за 30 сек. вместо 15 мин. Значительная экономия времени достигается при сушке красок в результате «печати на пламени» с применением газовых горелок. При печати на синьке сушка продолжается несколько минут, если лампы укреплены непосредственно на репродукционной машине. Лучистая энергия позволяет решить трудную задачу устранения сморщивания листов бумаги, применяемых для литографской печати, в результате изменения влажности. При помощи такого же способа можно удалить воду из подмокших бумажных кип или рулонов, не распаковывая их.

Взрывчатые вещества. В установках для сушки конвекцией ввиду опасности взрыва можно использовать воздух или газ только при довольно низкой температуре. В связи с этим сушка продолжается сутками. Ее можно значительно ускорить, прибегнув к «инфракрасному методу», поскольку вода и растворители довольно мало прозрачны для инфракрасных лучей, а нитросоединения в тонких слоях, напротив, достаточно прозрачны. Поэтому лучи проходят через поверхностные сухие слои твердого вещества и поглощаются жидкостью, содержащейся в нижних слоях.

Обмотки моторов и генераторов. Лампы можно поместить внутрь статора больших размеров, не нагревая всей детали. В случае черных лаков на асфальтовой основе весьма важно полностью удалить все растворители. Этого можно достигнуть, не прибегая к чрезмерно высоким температурам, вредным для высушиваемой детали, что невозможно в сушильных печах. В этом случае можно также произвести сушку инфракрасными лучами непосредственно перед пропиткой и избежать, таким образом, вторичного поглощения влаги из атмосферы.

Обезвоживание пищевых продуктов. Здесь мы встречаемся с особым случаем испарения, когда следует избегать применения повышенных температур, чтобы не сжечь поверхность. При таких условиях переход от конвекционных установок с воздухом низкой температуры к радиационным установкам позволяет значительно сократить время сушки, если только излучение проникает в вещество хотя бы на небольшую глубину. В противном случае использование лучистой теплоты не представит никаких преимуществ перед конвекцией.

На практике при обезвоживании пищевых продуктов под действием излучения теплообмен в 10—20 раз выше, чем в конвекционных печах. После испарения около 75% воды сушку в горячем воздухе рекомендуется прекратить, чтобы избежать опасности подгорания и перегрева. Следует нарезать овощи, фрукты и т. п. на кружки одинаковой, правильно выбранной толщины и распределять их по конвейеру таким образом, чтобы все части были непосредственно доступны действию излучения (складывание в кучу нескольких кружков привело бы к плохим результатам, если только кружки непрерывно не перемешиваются). Мясо, например говядина и свинина, выдерживает без порчи обезвоживание излучением. Этот метод позволяет обрабатывать треску (в начале ее сушки) в производственном масштабе.

Все эти продукты обладают превосходными качествами (в частности, сохраняется витаминность и гарантируется сохранность).

Следует напомнить, что солнечные лучи во все времена использовались для сушки пищевых продуктов. Обычно такой способ дает отличные результаты, но в некоторых случаях, например при сушке овощей, замечается довольно неприятный «привкус сена»,

который отсутствует при использовании инфракрасных лучей. Эти лучи и солнечный свет вызывают быстрое обезвоживание некоторых фруктов (винных ягод и др.), которые в конвекционных печах сушатся с весьма малым к. п. д. Следует отметить, что излучение инфракрасной лампы значительно ближе к солнечному, чем излучение конвекционной печи. Хотя до настоящего времени этот вопрос систематически не исследовался, мы полагаем, что для удаления прочно связанной воды имеет значение спектральная область, в которой производится облучение (если отвлечься от интенсивности и к. п. д.). Если это предположение верно, то в некоторых случаях должно наблюдаться специфическое действие инфракрасных лучей.

Пластические массы. Экономичное производство крупных изделий сопряжено со значительными трудностями в связи с необходимостью нагревать большое количество порошка и избегать образования раковин в результате выделения газа в материалах на основе фенольных смол или формальдегид-мочевины. Опыты с подогревом при помощи радиочастотного поля дают хорошие результаты, если производить предварительный подогрев инфракрасными лучами. При использовании конвекционных печей в изделиях создается градиент температур, в результате которого поверхность обгорает или спекается, а центральные части еще не достигают требуемой температуры.

§ 6. Выводы

В сравнительно недавней работе Илса [8] рассмотрены различные типы печей, начиная от старых конструкций из кирпича, подогреваемых газовыми горелками, расположенными на поверхности земли, и до современных радиационных и конвекционных печей. Автор подчеркивает успехи, достигнутые в конструировании конвекционных печей: окончательная обработка, требующая от 3 до 15 мин. при использовании новейшего оборудования, занимала от 30 до 60 мин. в лучших печах того же типа, сконструированных сравнительно совсем недавно. Он указывает, что, по крайней мере для красок и лаков, конвекционные печи обеспечивают лучшую отделку поверхности, но скорость работы в них значительно ниже. Превосходное решение, принятое некоторыми конструкторами, заключается в дополнительном подогреве воздуха в радиационной печи.

Конвекционные печи, так же как и радиационные, обладают своими достоинствами и недостатками. В каждом отдельном случае следует тщательно рассмотреть вопрос о том, что является определяющим фактором — скорость работы или качество отделки, — и, наконец, учесть материальные расходы, связанные с выбором того или иного метода сушки.

ГЛАВА 2

ПРИМЕНЕНИЯ ИНФРАКРАСНОЙ ФОТОГРАФИИ

Несмотря на то, что использование фотопластинок ограничено весьма близкой инфракрасной областью (от красного конца спектра до $1,2 \mu$ или в исключительных случаях до $1,35 \mu$, см. стр. 184), мы полагаем, что широкое применение и большое значение фотографического метода позволяют выделить этот вопрос в специальную главу. (Поскольку в данной книге не может быть и речи об изложении всех применений этого метода, читатель может с успехом воспользоваться отличным трудом Кларка [9] или обзором Дерибере [10].) При этом не следует забывать, что: а) аналогичные результаты в тех же областях спектра могут быть получены не только при помощи фотопластинок, но и другими методами обнаружения (приемниками), и б) принципы, на которых покоятся различные описанные применения фотографического метода, характерны не только для ближайшей инфракрасной области, где этот метод применим, но равным образом лежат в основе многих других применений.

Техника фотографирования в инфракрасных лучах не отличается существенно от методики работы с обычными пластинками или пленками. При съемке того или иного объекта или пейзажа воздействие других излучений устраняется при помощи соответствующего светофильтра, который надевается на объектив (см. указания на стр. 168). Кроме того, если съемка производится при искусственном освещении, можно также снабдить сам источник света светофильтром, поглощающим видимые и ультрафиолетовые лучи (см. далее фотоснимки, полученные в темноте). Обыкновенные объективы не исправлены для больших длин волн, однако они обычно пригодны, если не пользоваться слишком большими диафрагмами. Наводка на фокус, очевидно, отличается от наводки в случае видимых лучей: можно считать, что инфракрасным лучам соответствует увеличение фокусного расстояния примерно на 2%. Однако когда дело касается спектроскопической съемки, то необходимо проверить, не дает ли используемый объектив слишком значительных аберраций в интересующей нас области

спектра, так как в противном случае спектральные линии будут резкими только на узком участке спектра.

Для получения инфракрасных фотографий на фабричных пластинках, спектральная чувствительность которых будет рассмотрена ниже (стр. 184), следует предусмотреть более или менее значительное увеличение времени экспонирования. Например, для съемки пейзажа с темнокрасным светофильтром и относительным отверстием объектива $f: 4,5$ выдержка должна достигать $\frac{1}{2} - \frac{1}{5}$ сек. Иначе говоря, выдержка при инфракрасной съемке должна быть в 15—20 раз больше выдержки при съемке на обычной эмульсии, обладающей светочувствительностью около 23° по Шейнеру¹⁾. Эти числовые данные имеют лишь относительное значение, поскольку они существенно зависят от спектрального пропускания светофильтра, применяемого для устранения видимого излучения, и от светочувствительности используемой эмульсии. Инфракрасные²⁾ эмульсии (главным образом пленки) обладают разрешающей способностью того же порядка, что и обычные эмульсии.

Укажем, что красные лампы недопустимы в лабораториях для инфракрасной фотографии, а натриевая лампа, весьма яркая визуально, относительно слабо действует на инфракрасные эмульсии, что обусловлено характером спектрального распределения светочувствительности этих эмульсий (см. стр. 184 и след.). Конечно, необходимо принимать меры предосторожности, чтобы избежать воздействия источников невидимых тепловых лучей (электрические излучатели, утюги и т. п.).

Следует указать на неудачи, связанные с применением фотокамер, сделанных из дерева. Этот материал, подобно многим другим (эбонит, кожа и т. п., см. стр. 79), в тонких слоях пропускает инфракрасные лучи. Необходимо также исключить употребление мехов, прозрачных в этой спектральной области, если они не были специально обработаны, и обращать внимание на шторки кассет и черную материю, обычно бесполезную при инфракрасной съемке. Использование металлических листков, даже весьма тонких, полностью гарантирует от проникновения инфракрасных лучей.

Для демонстрации проницаемости деревянных кассет для инфракрасных лучей в кассету было заложено несколько монет и фотоаппарат с закрытым объективом экспонировался несколько минут в солнечных лучах. После проявления контрольной пластинки монеты дали светлые кружки на темном фоне.

¹⁾ Различные системы оценки светочувствительности описаны, например, в книге: Э. Каценеленбоген, Свойства и применение фотографических материалов, М., 1950; см. также ГОСТ'ы: 2818—45, 2819—45 и 2817—50. (Прим. ред.)

²⁾ Называемые также инфрахроматическими. (Прим. перев.)

Можно классифицировать различные применения инфракрасной фотографии, исходя из тех свойств излучения, на которых базируются эти применения. Сначала мы рассмотрим те случаи, где используются «инфракрасные цвета», затем случаи, в которых играет роль невидимость этих излучений, и, наконец, применения инфракрасных лучей, связанные с большой длиной их волны. Иллюстрируя применения инфракрасной фотографии, мы наряду с результатами, полученными на инфракрасных эмульсиях, часто будем приводить результаты, полученные на обычных или ортохроматических фотоматериалах. Некоторые авторы оспаривали такой метод сопоставления материала, указывая, что подобное сравнение должно проводиться только с фотослоями, чувствительными к красной части спектра. Мы совершенно согласны с тем, что переход от красной к инфракрасной области (т. е., например, увеличение средней длины волны используемой части спектра от 1000 до 1500 Å) *не во всех случаях* приводит к четко выраженным различиям. Однако поскольку панхроматические эмульсии, чувствительные к красной части спектра, не получили по различным причинам широкого распространения, мы полагаем, что для демонстрации специфических свойств невидимой длинноволновой части спектра принятый нами способ сопоставления результатов является наилучшим. Он обладает еще и тем преимуществом, что позволяет сравнивать объект, как он видим простым глазом (несенсибилизированные или ортохроматические эмульсии), с результатами инфракрасной съемки.

§ 7. «Инфракрасные цвета» в фотографии

Известно, что тела, представляющиеся в видимом свете окрашенными, могут пропускать некоторые участки инфракрасной области спектра без заметного поглощения. Предельный случай такого явления наблюдается на черных стеклах или окрашенных светофильтрах, совершенно непрозрачных в видимых лучах, но, несмотря на это, пропускающих близкие инфракрасные лучи (см. рис. 85 и 87, стр. 169 и 170). Наоборот, некоторые вещества (например вода), прозрачные в видимом свете, обладают весьма интенсивными полосами избирательного поглощения в инфракрасных лучах. Другими словами, «*видимый цвет*» обычно не находится ни в какой связи с «*инфракрасным цветом*». Именно на этом свойстве основаны описанные в этом параграфе применения инфракрасной фотографии. С другой стороны, вследствие повышенной отражательной способности металлов в интересующей нас спектральной области полированные поверхности металлов легко дают белые пятна на инфракрасных снимках даже в тех случаях, когда визуально они не кажутся яркими. Напротив, те же металлы, но с матовой или окисленной поверхностью дают серые или черные пятна.

ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ

Текстильная промышленность. Инфракрасная фотография позволяет обнаружить различия цветовых тонов (оттенков), которые не ощутимы при рассмотрении в видимой части спектра. Этот метод особенно интересен для исследования темных цветов. Так, шерстяные и бумажные ткани, равномерно окрашенные в черный цвет, могут обнаружить в инфракрасных лучах все оттенки от белого до черного, проходя через всю гамму серых тонов. Это означает, что для интересующего нас длинноволнового излучения отражательная способность этих тканей может иметь в зависимости от типа красителя всевозможные значения от

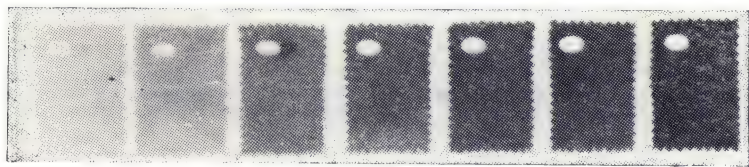


Рис. 14. Отражательная способность черных тканей в инфракрасной области (снимок на пленке Кодак).

довольно высоких до самых низких (рис. 14). Один и тот же краситель может дать различные результаты в зависимости от чувствительности использованных пластинок. Например, ткань, окрашенная нафтолом черным AS-SW или индантреном синим BCS Flo., на границе красной и инфракрасной части спектра ($0,75 \mu$) обладает нулевой отражательной способностью, которая заметно возрастает с увеличением длины волны до $\lambda = 1 \mu$. Поэтому при съемке на фотопластинках с максимумом сенсibilизации соответственно при $0,73$, $0,85$ и 1μ эта ткань на фотографии будет черной, серой или белой. Естественно думать, что инфракрасная фотография окажется весьма полезной для обнаружения фальсификаций при окраске тканей, имеющих одинаковые оттенки при рассмотрении в видимом свете. При небольшом увеличении этот метод позволяет установить, окрашены ли все волокна ткани одинаковым красителем и достаточно ли равномерна сама окраска. На рис. 15 (негатив) в правой половине (инфракрасная пластинка) можно обнаружить детали, невидимые на левой половине (несенсибилизированная пластинка). Рассматриваемый метод отличается простотой и, кроме того, позволяет произвести быструю дифференциацию, недостижимую, вероятно, с помощью даже весьма сложных химических методов (рис. 16, негатив).

Микрофотографии шерстяных тканей показывают, что эти ткани, даже окрашенные в черный цвет, вполне прозрачны для

инфракрасных лучей, благодаря чему можно различать мелкие чешуйки и детали структуры, совершенно невидимые при обычном

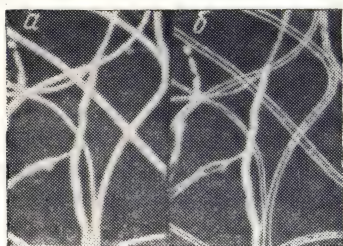


Рис. 15. Волокна хлопка, окрашенные в черный цвет:
а — в видимом свете; б — то же в инфракрасных лучах.



Рис. 16. Волокна шерсти:
а — едва различимые на ортохроматической пластинке; б — хорошо заметные на инфракрасной пластинке.

освещении. Таким образом оказалось возможным надежно удостовериться, что крашение шерсти химическими методами не вызывает

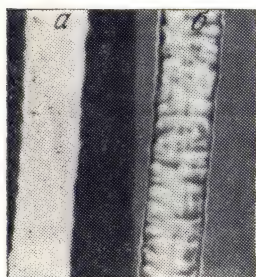


Рис. 17. Измененное волокно шерсти:
а — на ортохроматической пластинке; б — на инфракрасной пластинке.

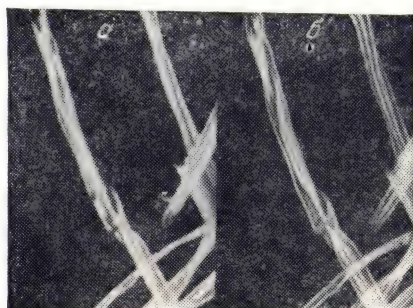


Рис. 18. Смешанные волокна измененной ткани:
а — микрофотография в инфракрасных лучах; хорошо выявлены волокна шерсти, хлопка и искусственного шелка; б — микрофотография в видимом свете.

какого-либо изменения ткани. Наоборот, на рис. 17¹⁾ (негатив) дано изображение волокна измененной шерсти; при таком исследовании ортохроматическая пластинка (фотография) не дает никаких результатов.

¹⁾ Рис. 15, 16, 17 и 18—микрофотографии Т. Бёме (Хемниц), воспроизведенные в La Nature № 3012 (1937).

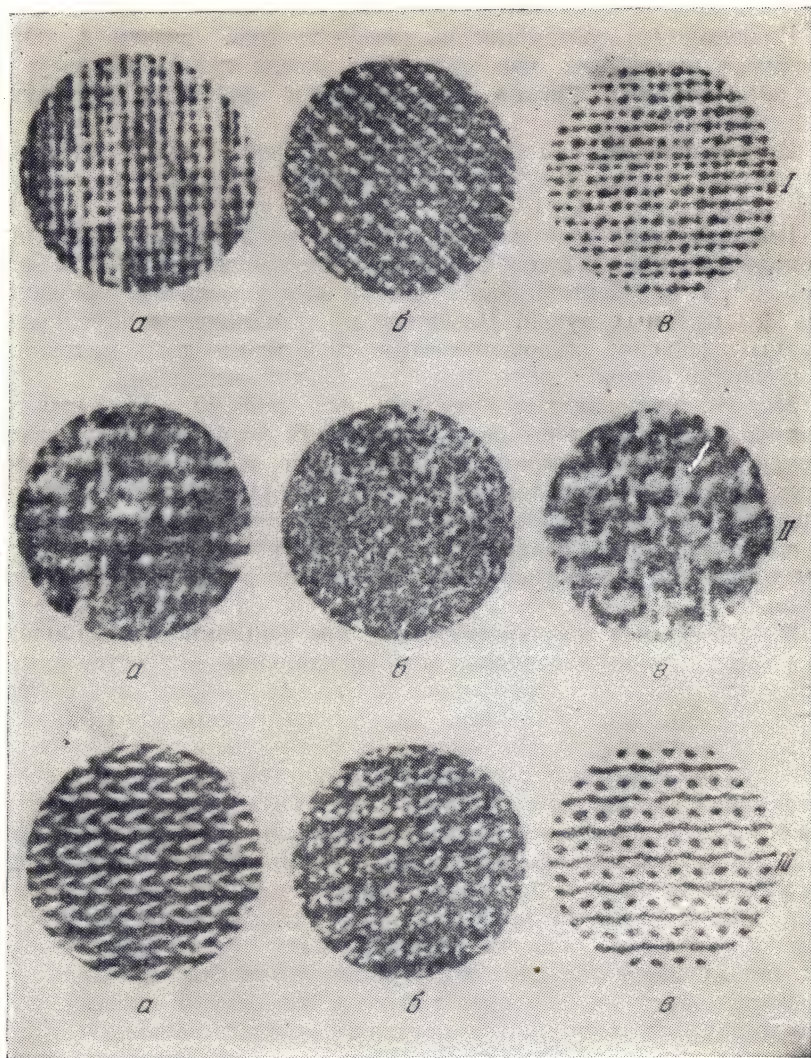


Рис. 19. Микрофотография черных и белых тканей в видимых и инфракрасных лучах по Кларку [9]:

Ряд I: *a* — белая хлопчатобумажная ткань в видимом свете; *б* — то же, окрашенная в черный цвет, в видимом свете; *в* — то же, что *б*, но в инфракрасных лучах;
 ряд II: *a* — белая шерсть в видимом свете; *б* — та же шерсть, окрашенная в черный цвет, в видимом свете; *в* — то же, что и *б*, но в инфракрасных лучах;
 ряд III: *a* — белый ацетатный шелк; *б* — черный ацетатный шелк в видимом свете; *в* — то же, что *б*, но в инфракрасных лучах.

В волокнах, состоящих из смеси хлопка, шерсти и искусственного шелка, эти три материала, после крашения визуаль-но неразличимые, легко различимы в инфракрасных лучах (рис. 18).

Использование инфракрасных лучей дает отличные результаты и без применения особенно больших увеличений (рис. 19).

Недавно было показано, что инфракрасные лучи позволяют исследовать также и белые ткани, которые выглядят при этом более темными, т. е. обладают более низким коэффициентом отражения, чем для видимых лучей. По-видимому, это явление обусловлено главным образом специфическими свойствами того материала, из которого соткана ткань (шерсть, хлопок или шелк).

Можно, между прочим, отметить, что, помимо только что описанного применения метода инфракрасной фотографии для исследования тканей, он помогает производить выбор между различными тканями, окрашенными в темные цвета: те из них, которые хорошо отражают инфракрасные лучи, будут слабее нагреваться и, следовательно, предпочтительнее для носки в летнее время, чем ткани той же окраски, но сильнее поглощающие «тепловые лучи».

Фотография и полиграфическая промышленность. Большинство красок, используемых в изобразительном искусстве сильно отражает близкие инфракрасные лучи и дает на фото-позитиве светлые изображения. Таковы, например, желтые краски (желтая кадмиевая, хромат свинца, желтая охра и т. д.); даже черная модификация обычно оранжевой сернистой сурьмы оказывается прозрачной. То же самое наблюдается в случае красных и коричнево-красных красителей (ализариновый красный, лаковый красный, киноварь, красная кадмиевая, свинцовая красная и т. д.). Индийская красная и небольшое число синих или черных красок дают в этих условиях черные изображения, а некоторые другие краски, главным образом зеленые, дают серые изображения (см. шкалу цветов на рис. 20). В полиграфических предприятиях стремятся получить непосредственно и без ретуши снимки, которые должны служить для репродукции каждого из цветов. С этой точки зрения использование инфракрасных лучей позволяет различать между собой краски одного и того же цвета, например синего. Ультрамарин, кобальтовая синь и небесная голубая сильно отражают эти лучи, а берлинская лазурь, цианиновый голубой, китайская голубая поглощают их. Тош показал, что в то время как все прочие окислы хрома дают белое изображение, хромовая зелень дает на инфракрасном снимке черное изображение, так как она представляет смесь хромового желтого (дающего белое изображение) и берлинской лазури (дающей черное изображение). Данкворт специально исследовал большое число черных краси-

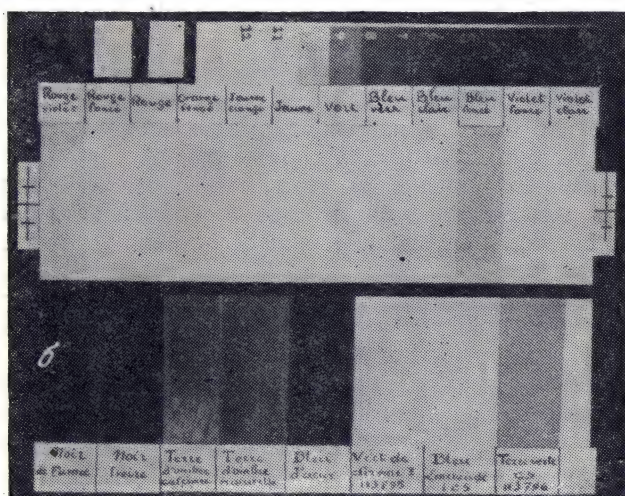
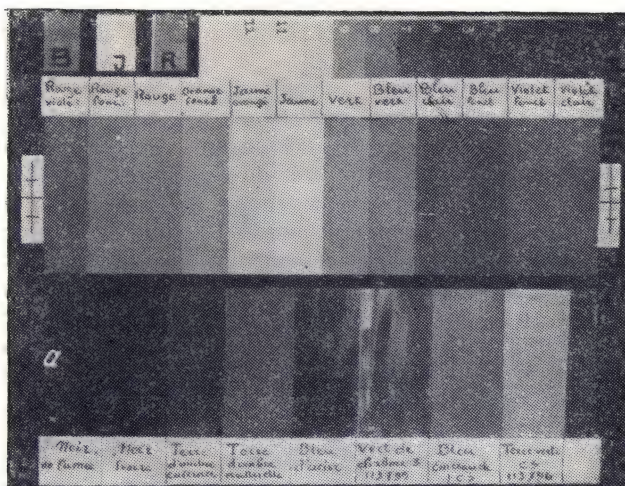


Рис. 20. Цветная шкала:

а — снимок на обычных пластинках (Анекра — Гийеминьо);
 б — снимок на инфракрасных пластинках (Инфрагиль — Гийеминьо). Слева направо, верхний ряд: красно-фиолетовый, темно-красный, красный, темно-оранжевый, желто-оранжевый, желтый, зеленый, сине-зеленый, светло-синий, темно-синий, темно-фиолетовый, светло-фиолетовый; нижний ряд: голландская сажа, слоновая кость, жженая умбра, натуральная умбра, стальная синяя, хромовая зелень, изумрудная голубая, веронская зелень.

телей, которые на инфракрасном снимке дают весьма различные результаты.

В процессе трехцветной репродукции, кроме клише, предназначенных для печатания тремя основными красками, часто бывает необходимо еще отдельное клише для воспроизведения черных тонов, и это представляет наибольшие трудности. Если позаботиться о том, чтобы в оригинале не применялись краски, сильно поглощающие в инфракрасной области и дающие равномерную черную окраску при съемке в инфракрасной области, то остальные краски в глубоких тенях поглощают достаточно хорошо, чтобы снимок в инфракрасных лучах мог служить непосредственно для изготовления «черного» клише. Для воспроизведения серых и черных тонов на картине следует пользоваться угловыми черными красками.

Можно привести огромное количество подобных примеров применения инфракрасной фотографии. Наиболее интересными случаями являются фотографирование рисунков, гравюр и цветных оригиналов, когда требуется получить контуры, напечатанные черным, исключив цветные краски (если эти краски прозрачны для инфракрасных лучей, последние позволяют немедленно получить желаемый результат).

Кроме того, следует упомянуть, что инфракрасная фотография позволяет легко обнаружить маскировку (точнее, краскомаскировку), если не были приняты специальные меры предосторожности при выборе красок. Обнаружение маскировки основано на том, что зеленые краски обычно дают на позитиве серое изображение, тогда как листья и растительность обладают в целом повышенной отражательной способностью и поэтому дают на позитиве белое изображение (см. рис. 52 и 53, стр. 93 и 94).

Установление подлинности картин. Когда речь идет о полотнах мастеров, то нас прежде всего интересует установление их подлинности. Для этой цели были предложены многочисленные методы, начиная от микроскопического анализа и до исследования флуоресценции, возбуждаемой ультрафиолетовыми лучами, и рентгеновского анализа. Не следует пренебрегать ни одним из этих методов, но особенно ценной в некоторых случаях является инфракрасная фотография. Она уже применяется в лабораториях некоторых музеев.

Прежде всего, как мы увидим ниже, инфракрасные лучи рассеиваются значительно слабее, чем видимые. Поэтому при помощи этого метода можно разглядеть все детали картины даже под разрушенным и потрескавшимся лаком. В некоторых еще более замечательных случаях этот способ позволил обнаружить под верхней картиной другую, более старую. Кроме того, следы реставрации, не обнаруживаемые визуально, обычно становятся заметными на инфракрасных снимках, так как различия в отражатель-

ной способности для разных длин волн видимого спектра совершенно не позволяют предугадать отражательную способность тех же веществ для более длинных волн. Следовательно, если требуется, чтобы следы реставрации нельзя было обнаружить при помощи инфракрасных лучей, необходимо исправления производить красками, которые обладали бы в момент исследования в точности такими же отражательными способностями, как участки картины, подлежащие исследованию. Действительно, чтобы скрыть следы исправления, недостаточно использовать точно такие же краски, какие применялись для написания самой картины, поскольку, как мы увидим ниже, масла претерпевают изменения, четко обнаруживающиеся на инфракрасных фотографиях.

Наконец, в результате углубленного изучения поглощательной и отражательной способности в инфракрасной области пигментов, использованных различными живописцами, были получены надежные критерии для установления палитры и кисти отдельных художников. Среди многих других примеров упомянем случай с картиной Рембрандта, изображающей Германа Думера и находящейся в Метрополитен-музее в Нью-Йорке. Существовало сомнение в подлинности этой картины и высказывалось мнение, что по крайней мере закончена она была не самим Рембрандтом. На обычных фотографиях в видимом свете исследуемая картина и копия с нее выглядели одинаково, однако фотографические репродукции в инфракрасных лучах обнаруживали значительные различия, которые позволили надежно установить принадлежность картины кисти Рембрандта.

По-видимому, метод инфракрасной фотографии дает лучшие результаты для старых картин, нежели для новых. Это можно объяснить изменением во времени показателя преломления масел, использованных для писания картин. Слои некоторых красителей, не пропускающие близких инфракрасных лучей, так как они окружены средой со значительно меньшим показателем преломления и поэтому образуют многочисленные центры рассеяния, изменяют свои свойства на противоположные по мере старения масел и увеличения их показателя преломления.

Тот же метод можно применить для исследования предметов, найденных при археологических раскопках и содержащих красители, свойства которых в инфракрасной области спектра служили объектом специальных исследований. Так, известно, что, согласно Митчеллу, желтые красители времен 18-й египетской династии слабо поглощают инфракрасные лучи; поэтому, если исследование дает противоположное заключение, то это будет достаточным основанием сомневаться в принадлежности данного предмета к указанной эпохе.

Исследование документов. Уже с давних пор для выявления сильно выцветших надписей, обнаружения подделок и поправок

и установления выскобленных мест на документах прибегают к помощи съемки в видимом свете и ультрафиолете. Пластины, чувствительные к инфракрасным лучам, позволяют значительно усовершенствовать технику этого дела и получить требуемые результаты даже в тех случаях, когда обычные фотографические методы не дают никаких результатов. Именно таким методом профессору Сведбергу удалось расшифровать большую часть текстов

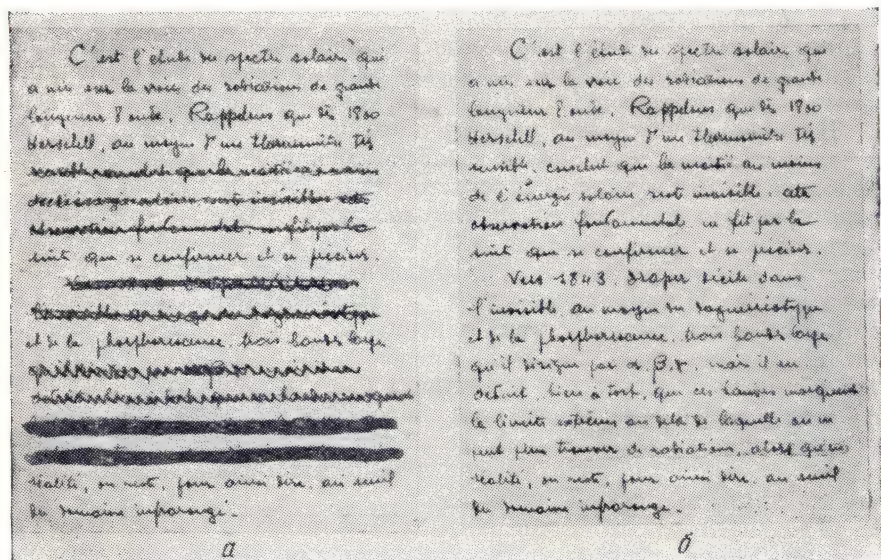


Рис. 21. Воспроизведение зачеркнутых строк документа:

а — снимок на обычной пластинке; б — снимок на инфракрасной пластинке.

из журналов полярной экспедиции Андре. Становится возможным чтение исправленных текстов и стертых древних манускриптов, даже если в них очень давно внесены поправки (например, труд Т. де-Бри, «Collectiones Perigrinationum», искаженный инквизицией в 1632 г., был восстановлен Бендиксоном), если чернила, которыми было произведено исправление или зачеркивание, пропускают близкие инфракрасные лучи, а чернила оригинального текста непрозрачны для них (рис. 24). Если же чернила, непрозрачные для инфракрасных лучей, покрывают другие чернила (непрозрачные или прозрачные), или если оба сорта чернил прозрачны в инфракрасных лучах, то использование длинных волн не дает, понятно, никакого результата. На рис. 22 изображен подозрительный документ, целиком написанный черными чернилами, за исключением пометки «vix ne varietur», сделанной

следователем и полицейским комиссаром. При переходе от обычного снимка (а) к инфракрасному (б) весь текст, написанный чернилами, исчезает, а дата остается. Отсюда ясно, что первоначально

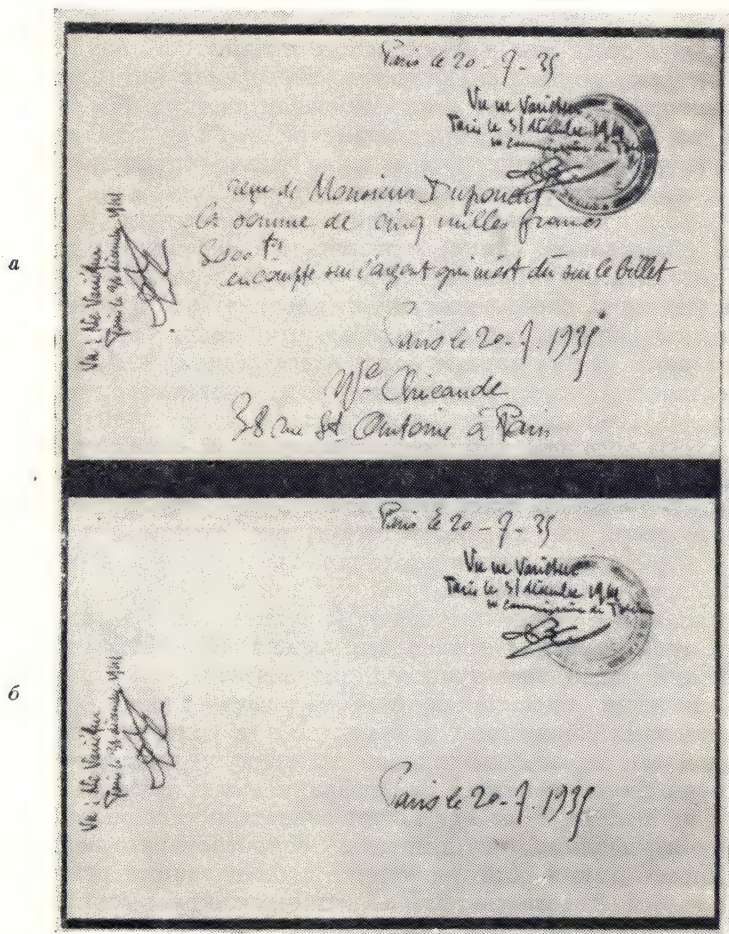


Рис. 22. Подделанный документ:

а — снимок на обычной пластинке; б — снимок на инфракрасной пластинке.

документ не был датирован и что дата была проставлена другими чернилами.

Бейль упоминает об аналогичном случае с написанным карандашом текстом, который был залит воском и который нужно было

сравнить с другим текстом. Восковая пленка была удалена утюгом, краситель воска проник в бумагу и сделал надпись неразборчивой. При помощи инфракрасной фотографии удалось хорошо выявить неразборчивый текст. Это было бы невозможно, если бы краситель, использованный для написания текста, оказался также прозрачным для инфракрасных лучей.

С несколько другим случаем мы встречаемся при различении чернил одного цвета по их «инфракрасным цветам». Как правило, чернила на основе сажи типа китайской туши и, особенно, чернила, содержащие берлинскую лазурь, галлат или таннат железа, выглядят на инфракрасных снимках черными, тогда как большая часть чернил, содержащих анилиновые красители (например, красные, фиолетовые, синие), прозрачны в инфракрасных лучах. Этот вопрос был подробно изучен Митчеллом. Сравнивая чернила, содержащие смесь синего красителя (прозрачного) и черного пигмента (непрозрачного), он обнаружил, что относительные количества составных частей играют более важную роль, чем, например, общее количество черного пигмента (обнаруживаемого по реакции с железом). При помощи инфракрасной съемки ему удалось показать, что внешний вид черты, проведенной одними и теми же чернилами (сине-черными), изменяется во времени (за время от 5 мин. до 14 дней). Если при съемке рукописного текста через различные фильтры на соответствующих светочувствительных материалах обнаруживаются различия отдельных частей рукописи, то можно с уверенностью считать, что они написаны различными чернилами или в различные периоды времени. Нет нужды повторять, что инфракрасная фотография может быть весьма полезной для решения различных практических задач.

При помощи инфракрасной фотографии можно разобрать текст некоторых сожженных документов при условии, что состояние бумаги или пергамента таково, что между чернилами и черным фоном существует контраст (в инфракрасных лучах). Следовательно, такой метод не всегда может оказаться успешным.

Имеются указания, что для целей секретной переписки текст можно писать двумя сортами чернил, обладающими одинаковым цветом в видимом свете, но один из которых непрозрачен, а другой прозрачен в инфракрасных лучах. Пользуясь подходящим светофильтром, можно выявить только буквы, написанные чернилами, непрозрачными в инфракрасных лучах.

Египетские тексты, написанные в XII веке до н. э. на темной коже, в течение многих лет оставались непрочитанными. Их удалось полностью разобрать только при помощи инфракрасных лучей. То же самое имело место для папирусов и повязок мумий с очень бледными надписями.

Следы выскабливания часто остаются незамеченными при использовании обычных фотопластинок. То же самое можно ска-

зять о следах, оставленных пером, после сведения чернил, например, химическими средствами. В последнем случае фотографирование в инфракрасных лучах под достаточно скольльзящим углом дает исключительно хорошие результаты. Для этого текст можно поместить на цилиндр, который вращают до получения наилучших результатов.

В тех случаях, когда инфракрасный отпечаток обладает низким контрастом, последний можно повысить путем последовательной многократной печати в отраженном свете с негативов, помещенных на черном фоне, пользуясь для этого высококонтрастными пластинками типа репродукционных. Получить отпечаток с дагерротипа при помощи обычных пластинок весьма трудно. Это значительно легче сделать на инфракрасных пластинках. Известный интерес представляет получение отпечатков с астрономических снимков столетней давности.

Контроль различных веществ. В гл. 6 будет показано, какие ценные результаты для химического анализа различных веществ могут дать инфракрасные лучи при применении спектрального разложения. Можно, однако, представить себе и ряд случаев применения неразложенного инфракрасного излучения для испытания веществ, непрозрачных для видимого света и пропускающих фотографируемую инфракрасную область. С таким случаем, как указывает Беллио, мы встречаемся при контроле бывших в употреблении смазочных масел, содержащих взвешенные частички угля. Инфракрасные лучи задерживаются этими частицами и позволяют определить вещества, содержащиеся в смеси. Применение для этой цели рентгеновских лучей бесполезно, так как они пропускаются всеми компонентами смеси.

ПРИМЕНЕНИЯ В КРИМИНАЛИСТИКЕ

Покажем на нескольких примерах, что применение инфракрасной фотографии часто дает весьма ценные результаты для судебной медицины и криминалистики в тех случаях, когда другие методы приводят к обманчивым результатам. Некоторые преимущества этого метода заключаются в его скорости и простоте и в том, что он совершенно не изменяет исследуемый объект, чего нельзя сказать о химических методах. Следовательно, можно рекомендовать сначала использовать инфракрасную фотографию и лишь потом, если это необходимо, методы, вызывающие изменение исследуемого объекта.

На предыдущих страницах описаны некоторые результаты, которые могут найти непосредственное применение в криминалистике и судебной медицине. Приведем несколько других примеров, имеющих более прямое отношение к этой области. Инфракрасная фотография, например, позволяет обнаружить отпечатки

пальцев в очень трудных условиях (даже на копировальной бумаге); рис. 23 воспроизводит отпечатки пальцев на коробке из-под ваксы, окрашенной в желтый и черный цвета, причем сам отпечаток имел красный оттенок. На снимке, полученном в видимом свете, наилучший отпечаток (а) давал лишь нерезкие очертания, которые сделались совершенно четкими на инфракрасном снимке (б).

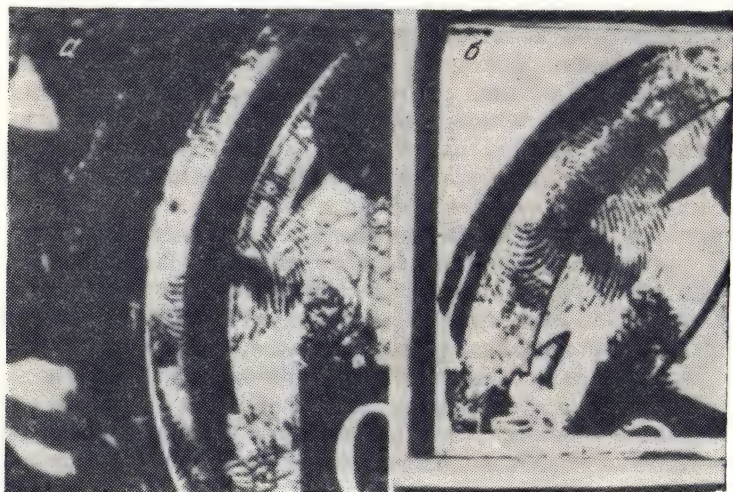


Рис. 23. Снимки отпечатков пальцев:

а — на обычной пластинке; б — на инфракрасной пластинке (снимки Службы судебной экспертизы).

В судебной медицине весьма важно уметь определять по оставленным на ткани следам расстояние, с которого был произведен выстрел (например, в случае предполагаемого самоубийства). Если ткань светлая, то этот вопрос можно разрешить при помощи съемки на обычной эмульсии; однако в случае темных тканей только инфракрасная фотография позволяет определить границы обгоревшей части и следы пороха. Таким образом, удастся сосчитать крупинки пороха и произвести его количественное определение. По сравнению с химическими методами этот способ обладает тем преимуществом, что он оставляет ткань неповрежденной и дает общую картину исследуемого участка. Однако после отмывания ткани, например горячей водой, с целью удаления следов крови или грязных пятен инфракрасный снимок может не обнаружить следов выстрела, произведенного на близком расстоянии.

Обнаружение пятен крови на темной ткани безусловно является особенно сложной задачей, представляющей первостепенный интерес для всех криминалистов. Благодаря различию отражатель-

ной способности ткани и крови инфракрасная фотография обычно позволяет получить достаточный контраст. Если данная инфракрасная эмульсия не позволяет хорошо различать ткань и кровь, рекомендуется прибегнуть к инфракрасным пластинкам, чувствительным к другой спектральной области (используя соответствующий светофильтр). Было бы весьма удивительно, если бы такой способ не дал хорошего результата, поскольку поглощательная способность оксигемоглобина непрерывно возрастает по мере удаления от конца видимого спектра. Исследование при помощи этого метода одной из церковных реликвий, хранящихся в Аржантей, позволило с полной достоверностью обнаружить следы крови, совершенно невидимые и не могущие быть выявленными (вследствие темной окраски ткани) при помощи фотографических эмульсий, чувствительных к видимым или ультрафиолетовым лучам. Инфракрасный метод может дать отрицательный результат, если слой крови достаточно тонок, чтобы пропускать инфракрасные лучи. Необходимо также отметить, что инфракрасная фотография редко помогает различить на ткани кровь и ржавчину.

Если инфракрасная фотография не позволяет выявить пятна крови, то эта трудность все же может быть преодолена путем превращения следов железа, содержащихся в гемоглобине, в берлинскую лазурь, совершенно непрозрачную для инфракрасных лучей. Для определения карбоксигемоглобина следует прибегнуть к методам, изложенным ниже, в разделе о применениях инфракрасной фотографии в медицине.

Татуировка, ставшая невидимой в результате различных способов обработки, может быть обнаружена при помощи инфракрасной фотографии. Таким путем, не имея каких-либо других примет, удалось разыскать лицо, виновное в убийстве. Совершенно невидимая штопка на ткани отчетливо видна на инфракрасном снимке. Результат не меняется, если штопка покрыта тонким слоем крови.

Во всех случаях, когда нужно выявить отдельную деталь на объекте (одежда, бумага и т. д.), окрашенном в синий цвет, следует обратиться к инфракрасной фотографии. Действительно, в случае обычных пластинок чувствительность к синему цвету столь велика, что он окажет воздействие на эмульсию еще до воздействия других цветов, особенно красного. Напротив, инфракрасные эмульсии обладают столь малой чувствительностью к синему цвету, что выдержка может быть достаточно велика для выявления искомых деталей. Кларк приводит в своей книге занимательную иллюстрацию, изображающую недавно вычищенный костюм, который на инфракрасном снимке кажется покрытым пятнами. Такой результат может иметь большое значение для криминалистики.

Забегая несколько вперед, укажем, что Б. Азнар воспользовался инфракрасной микрофотографией для определения формы

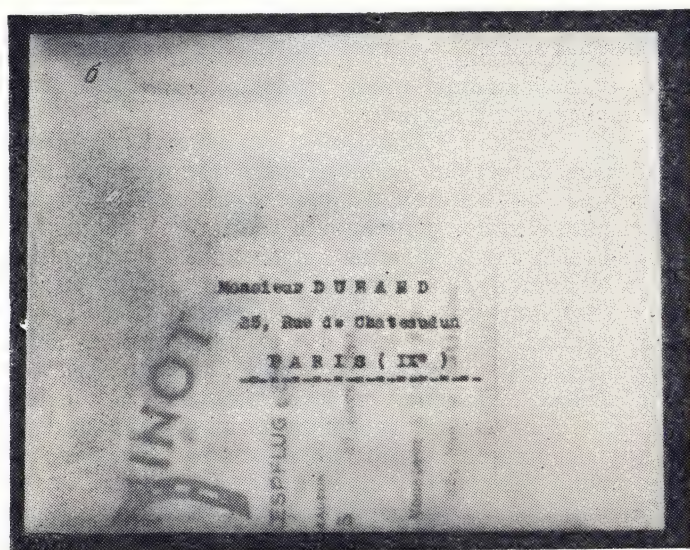
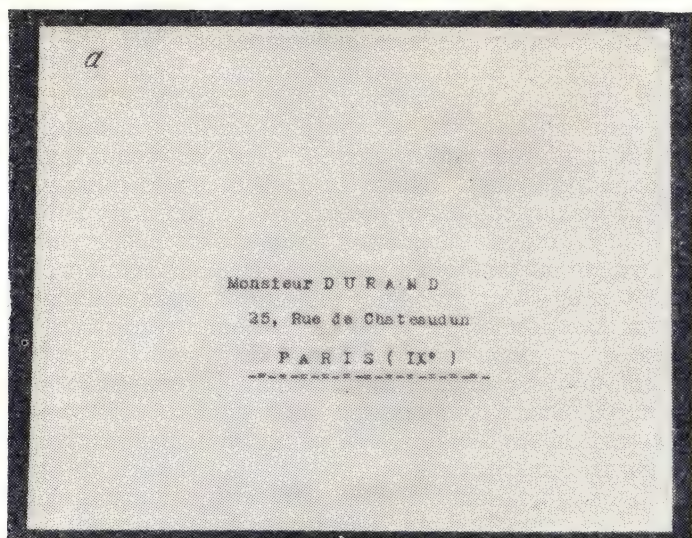


Рис. 24. Снимок письма, находящегося в конверте:
а — на обычной пластинке; б — на инфракрасной пластинке.

и расположения клеток эпидермиса, оттиснутых на желатиновых матрицах (техника Шредера). Результаты оказались значительно лучше, чем в случае применения ультрафиолетовых лучей, которые частично поглощаются подложкой, что ухудшает резкость изображения. При использовании инфракрасных лучей эти трудности отпадают. Кроме того, эти лучи проникают через волосы и сильно пигментированные волокна на достаточную глубину, чтобы можно было получить точное изображение внутренней структуры, не прибегая к обесцвечиванию препарата.

Упомянем также возможность фотографировать документ сквозь запечатанный конверт, при условии, что чернила непрозрачны, а подкладка конверта прозрачна для инфракрасных лучей (рис. 24). Голубая или фиолетовая бумага, которая обычно используется для подкладок конвертов, прозрачна для инфракрасных лучей; отрицательный результат получается в случае применения угольной копировальной бумаги¹⁾:

При рассмотрении двух гербовых марок, представленных на рис. 25, нельзя заметить ничего необычного. Если же воспользоваться инфракрасными снимками, то в верхней части каждой из этих марок можно будет заметить добавочную серую полосу, образованную кусочками бумаги, находящимися на задней стороне марок (что доказывает, что они были отклеены от другого документа). Кроме того, становятся заметными следы более раннего погашения, произведенного при помощи печати (вероятно, компостера с датой). Все другие методы, в частности использующие ультрафиолетовые лучи, не обнаруживают этих деталей.

Блох описывает довольно любопытный случай, когда удалось установить личность одного назойливого посетителя, который прошел по куску красного картона: пыль с ковра оставила на этом картоне след, невидимый глазом, но хорошо заметный на инфракрасном снимке.

Метод инфракрасной фотографии был предложен также для установления различия между настоящим и искусственным жемчугом. Настоящий жемчуг более прозрачен для инфракрасных лучей, чем искусственный (аналогичный результат получают при просвечивании ультрафиолетом). Можно полагать, что этот метод окажется весьма пригодным для различения настоящих драгоценных камней от подделок или даже некоторых природных драгоценных камней высокой стоимости от аналогичных природных образцов, но значительно менее редких. Для использования этого метода достаточно, чтобы инфракрасные спектры поглощения

¹⁾ Фотографическую пластинку можно заменить фосфоресцирующим экраном (см. стр. 203). Тогда на участках, пропускающих инфракрасные лучи, будет происходить тушение люминесценции, и буквы, написанные чернилами, непрозрачными для этих лучей, будут выглядеть блестящими на более или менее темном фоне.



Рис. 25. Снимки гербовых марок:
 а — на обычной пластинке; б — на инфракрасной пластинке.

сравнимых образцов были различны (спектры поглощения в видимой области могут быть тождественны). Трудность заключается в выборе подходящих светофильтров для получения снимков.

ПРИМЕНЕНИЯ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ЗАБОЛЕВАНИЙ

Подкожная фотография. Кожа сравнительно прозрачна в близкой инфракрасной области. Поэтому фотографирование в этих лучах позволяет, в частности, различать подкожную венозную систему, невидимую при съемке на обычных фотопластинках (рис. 26). Этот метод в настоящее время находит широкое применение в клиниках. По существу, он дает в плоскости, близкой к поверхности тела, результаты, аналогичные тем, какие дают рентгеновские лучи в плоскости более глубокой. Этот метод позволяет сделать важные выводы для диагноза расширения вен, закупорки капиллярных сосудов и т. д. При исследовании ног больного, страдающего расширением вен, вместо нормальной картины разветвлений почти прямолинейных вен, образующих правильную многоугольную сетку, наблюдаются расширенные извилистые разветвления. До настоящего времени отсутствовали средства для обнаружения изменений, испытываемых этими сравнительно тонкими венами. Хорошее качество результатов обусловлено еще тем обстоятельством, что нарушение кровообращения уменьшает содержание кислорода в крови и цвет ее (в инфракрасных лучах) становится иным, чем при нормальной быстрой циркуляции.

На инфракрасной фотографии руки (рис. 27) ткань имеет восковидный характер, обусловленный прозрачностью кожи; кроме того, наблюдается исчезновение поверхностных деталей. Настоящий жемчуг в перстне и окружающая его оправа также выглядят на инфракрасном снимке иначе вследствие различия между «видимыми и инфракрасными цветами».

Массопуст, Горман и Гиршеймер показали, что с помощью инфракрасных лучей можно проследить в период беременности за изменением поверхностной венозной системы груди и живота. По мере приближения к концу беременности отчетливо наблюдалось расширение вен. Оно сохраняется на груди в период кормления, но обычно довольно быстро исчезает на животе после родов. Изменения венозной системы во время менструального периода не наблюдаются. Если даже эти результаты вполне надежны, их все же следует использовать с большой осторожностью при установлении диагноза, так как результаты весьма индивидуальны. Например, снимки некоторых беременных женщин иногда сильно походят на снимки небеременных. В случае беременности также иногда трудно сказать, имеем ли мы дело с первой или повторной беременностью и способно ли данное лицо к кормлению

грудью. Несмотря на это, снимки передней части туловища могут дать более ценные и гораздо более постоянные результаты, чем снимки задней части туловища или, например, ног.



Рис. 26. Исследование венозного кровообращения:
а — снимок на обычной пластинке; б — снимок на инфракрасной пластинке.

Согласно Роншезу, инфракрасную фотографию можно особенно рекомендовать в случае сосудистых опухолей, внутрикожных или подкожных, покрытых нормальной кожей, когда ни осмотр, ни пальпация, ни искусственно вызванный прилив крови, ни

просвечивание не способны обнаружить присутствие или отсутствие крови. Прадер подчеркивает большую ценность инфракрас-



Рис. 27. Исследование венозного кровообращения:
а — снимок на обычной пластинке; б — снимок на инфракрасной пластинке.

ной фотографии в случае кожных (диагностических) проб; получаемое при этом изображение, естественно, сильно отличается от визуальной картины.

Джонс, Джанкелсон и Баркер указывают, что этот метод позволяет обнаружить расширение сосудов в системе коллатерального и брюшного кровообращения при заболеваниях печени. Аналогичные результаты получены Вейсвангом и Фридрихом при исследовании раковых метастазов печени, а также Эпштейном, изучавшим поверхностные вены больной, страдающей врожденным заболеванием сердца, сопровождающимся синюхой.

Наблюдая прохождение красителей по определенным венам, можно проследить результаты внутривенного вливания и установить правильный диагноз. Вильсон приводит инфракрасные снимки, убедительно демонстрирующие изменения, происходящие в процессе лечения варикозных вен. Этим способом удалось установить, что, помимо крупных вен, в которые производится вливание и которые принимают все более нормальный вид, имеется множество мелких сосудов, ускользающих от обычного наблюдения и часто не обнаруживающих никакого улучшения.

Следует, впрочем, указать, что хорошие снимки в инфракрасных лучах удастся получить не во всех случаях. Естественно, что результаты зависят от прозрачности кожи обследуемого. При исследовании женщин результаты часто лучше, чем при исследовании мужчин, вероятно вследствие того, что у первых более тонкая кожа. Чем глубже залегает исследуемая система кровеносных сосудов, тем выше должна быть чувствительность пластинок к более длинным волнам. Инфракрасная фотография позволяет проникнуть на глубину заметно больше миллиметра. Однако некоторые авторы, например Массопуст, указывают на целесообразность комбинированного исследования при помощи рентгеновских и инфракрасных снимков.

Аналогичным образом, в дерматологии большое значение имеет выяснение состояния кровеносной системы под поверхностными струпами. Так как последние не поглощают инфракрасных лучей, то съемка в этих лучах дает ценные указания в случае экземы или волчанки, позволяя проследить результаты лечения на глубине. В случае экземы вены приобретают характерную извилистую форму, видную на инфракрасных снимках. Последние позволяют различать узелки и бугорки, что помогает установить, имеем ли мы дело с чисто поверхностным поражением кожи (как в случае псориаза). В этом случае применение инфракрасных лучей не дает ничего нового, поскольку исчезают поверхностные признаки, как, например, при мраморности, поверхностных ожогах, лишаях, пигментации и т. д. Такие результаты зависят от того, что содержащая кислород кровь кожных покровов обладает в начале инфракрасной области отражательной способностью, близкой к ее значению в красной части видимого спектра. Обычная визуальная картина обусловлена главным образом непрозрачностью крови для синих и зеленых лучей.

Денье показал, что инфракрасная фотография позволяет выявить места старых прививок (выступающих на фоне эритемы) и эритему, вызванную специальными методами лечения, в то время как при помощи ортохроматических пластинок ни одного из этих состояний обнаружить нельзя.

Ввиду своей значительной проникающей способности инфракрасные лучи мало пригодны для получения портретных снимков, так как, помимо низких художественных качеств, они легко



Рис. 28. Снимок негритянки:

а — на обычной пластинке; б — на инфракрасной пластинке.

выявляют мало эстетические детали (меловые оттенки, пигменты, находящиеся под кожей и выходящие на снимке черными, корни волос свежевыбритой бороды, татуировка и т. д.). Наоборот, некоторые поверхностные повреждения (струпья и т. п.) исчезают, создавая впечатление совершенно чистой кожи. Отметим лишь, что на инфракрасном снимке негритянка выглядит светло-серой (рис. 28), причем ее черное платье также стало более светлым, а волосы остались темными. Различия между отражательными способностями в инфракрасных лучах у лиц с цветной кожей (желтой) или в патологических состояниях (желтуха, малокровие) исчезают.

Вследствие такой большой проникающей способности инфракрасных лучей часто наблюдается значительное изменение рельефности черт лица и, следовательно, нарушение сходства. Кроме того, темные глаза становятся светлее, цвет глаз негров на инфракрасном снимке становится похожим на цвет синих глаз северных рас на обычных пластинках (см. стр. 62). Некоторые авторы надеялись путем исключения визуальных признаков

в окраске кожи выявить новые признаки, ценные в этнографическом отношении. Так, некоторые авторы думали, что у многих негров на инфракрасных снимках обнаруживаются признаки монгольской расы. Мы полагаем, что ввиду искажений лица на инфракрасных снимках необходимо с большой осторожностью делать какие-либо заключения. Однако мы не видим необходимости отвергать этот метод априори.

Пластины, чувствительные к инфракрасным лучам, применялись для съемки портретов при пониженной на 70% освещенности в видимом свете (например, с кобальтовым стеклом, пропускающим инфракрасные лучи); при этом используются инфракрасные лучи, испускаемые лампами накаливания (см. стр. 248). Эмульсии, чувствительные только к видимой области, позволили бы, вероятно, лучше передать тона, но они в данном случае непригодны, так как требуют недопустимого увеличения выдержки.

Фотографирование по методу пропускания (на просвет). Поскольку инфракрасные лучи малой длины волны проникают в ткани глубже, чем видимые лучи, естественно было попытаться использовать их для исследования на просвет. По ряду причин это связано с большими трудностями: инфракрасные пластины часто требуют довольно больших выдержек, а пациент может пошевелиться во время съемки; необходимо последовательно фокусировать аппарат на каждую плоскость; несмотря на большую длину волны, эти лучи сильно рассеиваются тканями. Тем не менее, Плотникову удалось получить интересные результаты при съемке сквозь руку, внутри рта и т. д. При исследовании срезов органов большая часть указанных трудностей отпадает, но наиболее ценные результаты получаются при помощи микрофотографии, которая будет рассмотрена ниже.

Фотографирование глаза. Инфракрасные лучи являются исключительно ценным средством исследования глаза. Их невидимость позволяет производить исследование, не причиняя пациенту какого-либо беспокойства (известно, что ультрафиолетовые лучи совершенно непригодны для этой цели, так как жидкости глаза флуоресцируют под их действием, вызывая весьма неприятные ощущения).

Прежде всего, при съемке на пластинках, чувствительных в области 8000 Å, светло-голубая и сильно пигментированная радужные оболочки дают светлые изображения, причем первая может даже выглядеть темнее второй. Этот результат особенно хорошо заметен на инфракрасном снимке двцветной радужной оболочки. При атрофии радужной оболочки наблюдается сероватое пятно на светлом фоне. Следовательно, нормальная радужная оболочка сильно отражает инфракрасные лучи, близкие к видимой области, и поэтому образует надежную защиту от проникновения весьма интенсивных солнечных лучей в эту область.

Передняя часть глаза. Применение инфракрасных лучей дает прекрасные результаты и позволяет получить ценные сведения о контурах зрачка, его размерах и положении (всегда без особых трудностей, даже сквозь непрозрачную роговицу). Деккинг, Фельдман, Манн и др. опубликовали интересные снимки на инфракрасных пластинках, полученные в случае промежуточного или склеротического паренхиматозного кератита, дистрофии роговицы, плотного бельма роговицы, старческой зрелой катаракты, застарелой трахомы и т. д. Этот метод позволяет устранить неопределенность диагноза, которая в случае заболевания паренхиматозным кератитом иногда продолжается несколько недель, и дает

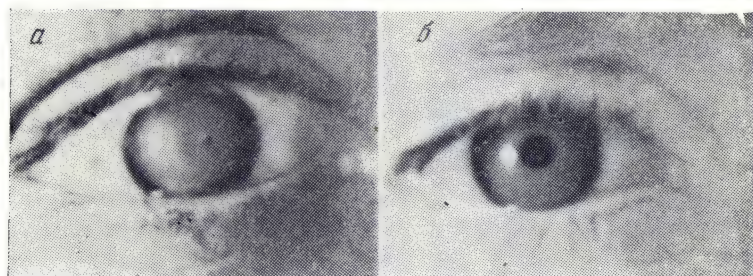


Рис. 29. Снимок глаза, пораженного промежуточным кератитом: а — на инфракрасной пластинке; б — на обычной пластинке [11].

возможность установить поведение роговицы и наличие опасности *seclusio pupillae*. На рис. 29, заимствованном из статьи Фельдмана, изображен результат исследования при помощи обычной пластинки (соответствует визуальному исследованию) и инфракрасной пластинки. На последней центральный инфильтрат едва заметен, но роговица совершенно прозрачна и видны все детали радужной оболочки.

Этим способом удалось измерить диаметр зрачка при слабых освещенностях. Между этим диаметром и интенсивностью света установлена логарифмическая зависимость. Зрачок расширяется тем сильнее, чем меньше падающая энергия, и предел практически соответствует порогу ориентации. Укажем, что для исследования рефлекса зрачка можно заменить фотопластинку фотоэлементом, чувствительным в близкой инфракрасной области. Оба эти метода безусловно обладают большой ценностью для указанных сложных исследований. Некоторые авторы, в частности Франческетти и Борзотти, указывают, что изучение зрачка при помощи инфракрасных лучей интересно для решения целого ряда проблем (ранняя диагностика сифилиса мозга, металлоэтических явлений и т. п.).

Задняя часть глаза. Инфракрасные лучи позволяют проникнуть вплоть до глазного дна, независимо от окраски радужной оболочки, даже в случае помутнения или непрозрачности роговицы, т. е. в условиях, когда обычное исследование невозможно. Кроме того, в прозрачном глазу, где нет никаких препятствий, мешающих наблюдению деталей дна, только при помощи инфракрасных лучей можно проникнуть сквозь пигментированную пленку сетчатки и исследовать сосудистую оболочку. Этот метод рекомендовали Диас-Канейя, Павиа, Клифельд и др. На рис. 30,

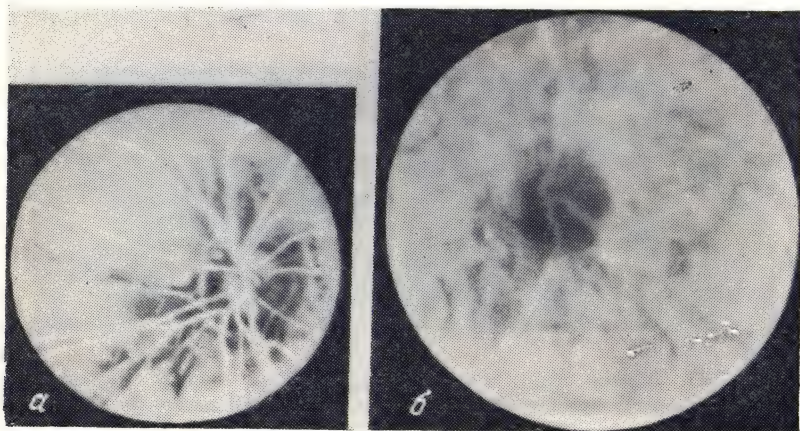


Рис. 30. Снимок глазного дна:

а — на обычной пластинке; б — на инфракрасной пластинке [12].

заимствованном у первого из этих авторов, слева изображен снимок дна правого глаза на обычной пластинке. Справа изображено то же самое, но несколько смещенное поле зрения, снятое на инфракрасной пластинке; можно констатировать исчезновение крупных сосудов сетчатки, тогда как другие более тонкие детали остаются видимыми. Этим же методом можно в случае хориоретинита отличить кровь от вещества, содержащего пигментные остатки. Следует, однако, заметить, что при установлении диагноза при помощи инфракрасной съемки глазного дна иногда мешает то обстоятельство, что глаз является весьма плохим оптическим инструментом для этих лучей и что сетчатка обладает высокой отражательной способностью.

Использование «инфракрасных цветов». Этот метод позволяет обнаружить присутствие окиси углерода в крови. Как видно из кривых, приведенных в работе Меркельбаха (рис. 31), карбоксигемоглобин довольно прозрачен для лучей, используемых в фотографии. Оксигемоглобин, образовавшийся либо в нормальной

крови, либо, в результате регенерации, в крови, первоначально отравленной окисью углерода, напротив, обладает поглощательной способностью, возрастающей с длиной волны вплоть до 1 μ . Если одновременно фотографировать каплю крови, отравленной окисью углерода, и каплю нормальной крови, то в первом случае мы получим светлый позитив, а во втором — темный. Этот метод, значительно более чувствительный, чем спектроскопия в видимом или ультрафиолетовом свете, позволяет открыть следы окиси углерода у пациента, находившегося около 45 мин. на открытом воздухе. Эти результаты были использованы Меркельбахом, а также Фрëлихом и Роденакером для практического обнаружения отравления окисью углерода. Согласно Дювуа, Трюфферу и Арнолену, при хронических отравлениях пропускание крови приблизительно пропорционально содержанию окиси углерода и уменьшается по мере удаления этого вещества. Однако при острых отравлениях прозрачность крови может сохраняться еще некоторое время после полного удаления окиси углерода и оставаться выше ее значения (довольно низкого) при хронических отравлениях, когда кровь содержит малое количество окиси углерода. Такое сохранение прозрачности крови, уже не содержащей окиси углерода, указывает на необходимость одновременного применения других методов исследования для диагностики отравления окисью углерода. Однако из этих работ можно сделать важный вывод, что непрозрачность крови в инфракрасных лучах исключает возможность недавнего отравления.

Визуальное различие восстановленной крови (полученной добавлением нескольких капель сернистого аммония к 20 мл разбавленной крови), крови, содержащей окись углерода, крови окисленной (например, путем пропускания кислорода) и крови регенерированной (путем пропускания тока воздуха через кровь, содержащую окись углерода) невозможно (за исключением восстановленной крови, окрашенной в черный цвет). Однако в этих четырех случаях прозрачность в инфракрасных лучах различна. Из рис. 31 следует, что пропускание этих препаратов довольно сильно изменяется с длиной волны в близкой инфракрасной области. Поэтому при применении фотографического метода, необхо-

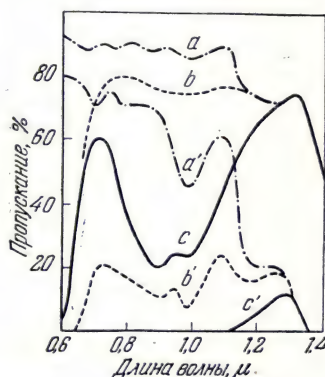


Рис. 31. Кривые пропускания: c' — оксигемоглобин в слое толщиной 10 мм; c — в слое толщиной 1,013 мм; b' — карбоксигемоглобин в слое толщиной 10 мм; b — в слое толщиной 1,013 мм; a' — вода в слое толщиной 10 мм; a — в слое толщиной 1,013 мм [13].

димо получить шкалу почернений для данной эмульсии, так как при наличии достаточно сильных изменений прозрачности в близкой инфракрасной области колебания чувствительности пластинок не позволяют правильно интерпретировать результаты. Кроме того, во избежание смещения восстановленной крови с кровью, содержащей окись углерода, рекомендуется работать с эмульсиями или светочувствительными, использующими спектральную область, близкую к точке пересечения кривых поглощения окисленной и восстановленной крови (около 8350 Å).

Хотя до сих пор при патологических изменениях крови (белокровии и т. п.) изменений пропускания в инфракрасных лучах, которые могли бы быть использованы для целей диагностики, обнаружено не было, однако такой метод не следует отвергать априори.

Чтобы не возвращаться к этому вопросу, укажем еще одно применение инфракрасных лучей, не относящееся к фотографии. К. Маттэ с сотрудниками определяли содержание кислорода в крови в зависимости от условий опыта (особенно в камерах с пониженным давлением, воспроизводящих условия полета на большой высоте) путем измерения пропускания близких инфракрасных и красных лучей мочкой уха или пальцем руки или ноги. Поглощение этих лучей является логарифмической функцией искомого содержания кислорода и может быть определено при помощи фотоэлемента с запирающим слоем и короткопериодного высокочувствительного гальванометра. Однако обычная плетизмограмма, снятая в симметричной части тела, позволяет отличить изменения, вызванные колебаниями степени насыщения крови кислородом, от изменений, обусловленных колебаниями количества крови. Наблюдая пациента в момент задержки дыхания, можно таким же способом получить результаты не только для артериальной, но и для венозной крови. При помощи этого метода можно также определить скорость тока крови от легкого до исследуемого органа (ушная мочка или палец).

Пользуясь приведенными выше графиками, Маттэ и Гросс сумели при помощи метода непрерывной регистрации определять в каждый момент содержание карбоксигемоглобина наряду с оксигемоглобином и восстановленным гемоглобином в крови живого организма. Кроме того, они показали, что если содержание кислорода в крови было понижено в результате вдыхания азота, то при последующем вдыхании смеси из 20% CO и 80% O₂ с гемоглобином соединялись не оба эти газа одновременно, а сначала окись углерода в соответствии с величинами сродства.

Другие комбинации — метгемоглобин, циангемоглобин, гематопорфирин — по-видимому, не могут быть достаточно четко различены при помощи инфракрасной фотографии, хотя спектры поглощения этих веществ различны. Можно также показать, что

метгемоглобин не образуется при действии метиленовой синей на свежую кровь. Эти исследования можно было бы повторить в других экспериментальных условиях и, в частности, в другой зоне области длинноволновых излучений.

Прекрасные инфракрасные фотографии органов и анатомических препаратов были получены при применении красителей. Так, при введении китайской туши (непрозрачной для инфракрасных лучей) в вены и киновари (прозрачной для этих лучей) в артерии первые получают черными, а вторые — белыми. Таким способом получают детали, совершенно невидимые непосредственно глазом или на фотографиях, полученных на обыкновенных эмульсиях.

При фотографировании легких в инфракрасных лучах коричневая или темная окраска исследуемой ткани не является препятствием для установления разницы между поврежденными и нормальными тканями. Указывалось также, например, что в случае опухоли желудка инфракрасная фотография позволяет непосредственно отличать здоровые ткани от пораженных участков, что невозможно осуществить визуально; желчные камни в почке также отчетливо выделяются на инфракрасных снимках (рис. 32).

Инфракрасная микрофотография. Этот раздел можно было бы включить в предыдущие ввиду того, что и здесь используются инфракрасные «цвета», но мы думаем, что с других точек зрения можно оправдать его самостоятельное изложение (применение микрофотографии в палеонтологии и палеоботанике будет изложено позже).

Использование инфракрасного излучения в микрофотографии представляет неудобство в том отношении, что с увеличением длины волны используемого излучения уменьшается разрешающая способность оптического прибора (микроскопа). Для уменьшения этого влияния Ацнар использовал устройство с косым освещением. Однако при фотографировании микрообъектов удается рассмотреть такие объекты, которые в видимых лучах кажутся непрозрачными или залитыми рассеянным светом.

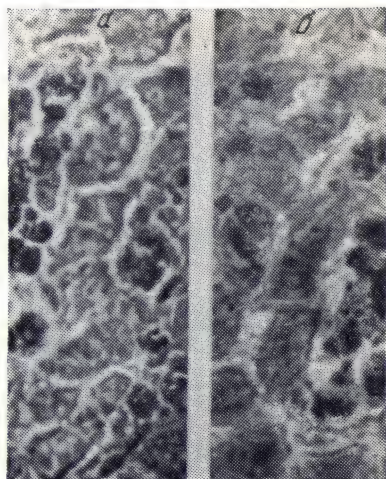


Рис. 32. Микрофотография среза печени:

а — на обычной эмульсии (Ультрарапид); б — на инфракрасной пластинке Агфа-Рапид 800. Увеличение примерно в 370 раз [14].

Без применения инфракрасного излучения, естественно, нужно было бы отказаться от исследования срезов, окрашенных в темно-красный цвет; во всяком случае, в видимом свете контрасты здесь были бы слишком незначительны для непосредственного исследования изображений.

Очень хорошие результаты получаются при окрашивании препаратов теми же красителями, какие применяются для сенсibilизации пластинок в данной спектральной области. К счастью,

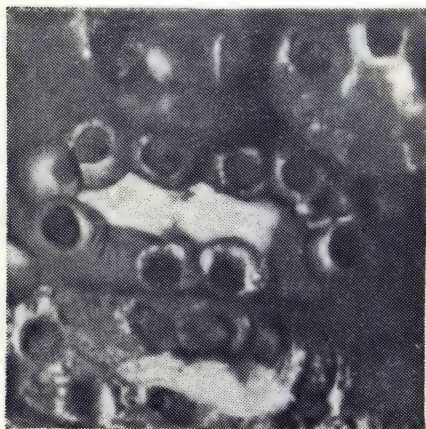


Рис. 33. Инфракрасная микрофотография [15].

многие из цианинов, удовлетворяющих этим условиям, обладают способностью окрашивать некоторые микроскопические препараты. На полученных микрофотографиях можно видеть, что используемое длинноволновое излучение гораздо меньше, чем излучение видимого спектра, рассеивается скоплениями коллоидных частиц, возникающих в наиболее плотных частях клетки, что дает возможность наблюдать известное количество деталей (структура плазмы, ядра и пр.), невидимых при использовании обычных методов. Здесь необходимо только соблюдать определенные требования в выборе объектива для микроскопа (для

данных целей апохроматы предпочтительнее ахроматов) и при съемке, которая вообще отличается от съемки в видимых лучах. Пока спектральная чувствительность инфракрасной эмульсии остается постоянной, фокусировку можно не менять.

Таким способом Бертран и Жюстэн-Безансон [15] получили замечательные микрофотографии (рис. 33), на основании которых были сделаны важные выводы о цитологии почки. (Исследовано корковое вещество почки у ряда организмов, в том числе рептилий, птиц и млекопитающих, а также изменения протоплазмы и ядра клетки коркового вещества под влиянием диуреза, возникающего при определенных условиях, ацидоза, венозно-мочеточечно-го анастомоза, отравления азотнокислым уранилом, смерти клеток.)

Однако встречаются случаи, когда срезы тканей невозможно окрасить цианинами. Тогда интересно сравнить, как это делал Димер [14], результаты, полученные на пластинках ортохроматических и инфракрасных. В частности, для печени в различных патологических случаях, легко диагностирующихся при приме-

нении такого метода, снимки, полученные при использовании длинноволнового излучения, много лучше других благодаря большему проникновению этих излучений и большему контрасту, компенсирующим уменьшение разрешающей способности и точности фокусировки (см. рис. 32). Между прочим, для различных пигментов типа меланина в разных объектах (кожа, сетчатая оболочка глаза, сосудистая оболочка глаза, ткань мелано-саркомы) Иосе получал в инфракрасной области результаты, сильно отличающиеся от обычных.

Инфракрасная микрофотография дала также возможность Гурдабасси изучить структуру тел Негри, а Блэру и Девису — структуру ганглиозных клеток. Согласно Прейссеку, находящиеся в клетках митозы (кариомы), которые выглядят более или менее неопределенными агрегатами, обнаруживают определенную структуру. Можно также в случае тканей, пораженных раком, фиксировать центр поражения. Это наблюдалось на полученных Вальдапфелем прекрасных микрофотографиях срезов миндалевидных желез, окрашенных гематоксилин-эозином. В случае лимфосаркомы различие между пораженными и здоровыми клетками при применении инфракрасной фотографии немедленно обнаруживается, что при обычном способе наблюдения весьма затруднительно. При применении инфракрасной фотографии множество деталей обнаруживается также в лимфоцитах, в клетках зародышей и в субэпителиальных клетках плазмы.

ПРИМЕНЕНИЯ В БОТАНИКЕ

Особенности инфракрасных снимков, связанные с влиянием хлорофилла и других растительных пигментов. При фотографировании ландшафтов в инфракрасных лучах (рис. 52, 53, стр. 93 и 94) нетрудно заметить, что листья растений передаются на снимках более или менее светлыми тонами, тогда как в случае применения обыкновенных эмульсий они, как правило, получаются темными. (Эта особенность инфракрасной фотографии позволяет раскрыть краскомаскировку, если последняя проведена без соблюдения специальных предосторожностей.) Установлено, что отражательная способность листьев в ближней инфракрасной области много больше, чем в области видимых излучений. Ниже приводятся величины отражательной способности, измеренные Обатоном, который пользовался неразложенным спектрально излучением в области длин волн от 0,72 до 0,867 μ :

<i>Prunus Laurocerasus</i> L. . .	0,103	<i>Hedera Helix</i> L.	0,115
<i>Buxus sempervirens</i> L. . .	0,126	<i>Ilex aquifolium</i> L. . . .	0,103
<i>Aucuba japonica</i> Thunb..	0,114	<i>Saxifraga crassifolia</i> L.	0,155
<i>Rumex Patientia</i> L. . . .	0,138	<i>Arum maculatum</i> L. . . .	0,129
<i>Uva lactuca</i> L.	0,028	<i>Pellia epiphylla</i> Corda .	0,026
<i>Mnium punctatum</i> L. . . .	0,031		

Дерибере приводит (также для неразложенного спектрально излучения) несколько более высокие значения отражательной способности. По-видимому, растения содержащие хлорофилл, можно разделить на несколько групп, так как отражательная способность различных растений в ближней инфракрасной области, как это можно видеть из приведенных данных, изменяется в широких пределах. Листва деревьев отражает в ближней инфракрасной области, вообще говоря, значительно сильнее, чем опадающая хвоя, что позволяет определить породу леса на снимках, сделанных со значительного расстояния. Согласно некоторым наблюдениям, листья текущего года получаются на снимках более темными, чем листья предыдущих лет. Видимый цвет листьев не имеет значения; в случае *Beta vulgaris* L. для красных и зеленых листьев получаются близкие значения отражательной способности.

Плотников указал на аналогичное явление, наблюдаемое с различными видами перца: желтого, зеленого и красного. Однако желтые листья отражают меньше, чем нормально развитые листья. Затем отражательная способность быстро падает. В соответствии с этим пропускание инфракрасных лучей молодыми листьями много больше, чем более развитыми листьями, и меньше, чем пожелтевшими и увядшими листьями.

Цветы при съемке в инфракрасных лучах также дают светлые тона, причем независимо от их окраски. Цветы одинаковой окраски, как *Delphinium hybridum* L. и *Borrago officinalis* L., могут несколько по-разному отражать в ближней инфракрасной области (Тонциг и Витерби). Например, цветок *Lilium candidum* L. дает «инфракрасный цвет» более светлый, чем *Digitalis purpurea* (разновидность fl. alba).

Пестроцветные листья, например листья *Begonias rex* L., *Eupytis japonicus* L., *Acer negundo* L. и др., в инфракрасных лучах воспроизводятся равномерным светлым тоном. Те же авторы доказали прозрачность в ближней инфракрасной области оболочек зерен у овощей, что облегчает их созревание.

Когда растения содержат не хлорофилл, а другие пигменты, то фотографирование в инфракрасных лучах позволяет передать цвет этих растений. Это можно доказать в отношении темных пластинок шампиньонов. Было бы интересно иметь данные и о других пигментах.

Подобно листьям плоды при съемке в инфракрасных лучах обычно также получаются светлыми. На приведенном здесь фотоснимке (рис. 34) трудно различить слева направо расположенные последовательно томаты, черные абрикосы и синие сливы, потому что все эти плоды, за исключением абрикосов, вышли совершенно светлыми. Ягоды красной смородины, расположен-

ные на переднем плане, кажутся прозрачными и совершенно такими же, как ягоды белой смородины. Гроздь винограда кажется как бы сделанной из воска, в сухом же состоянии мускатный виноград обнаруживает значительное изменение отражательной способности в ближней инфракрасной области.

Эти явления наблюдаются, начиная уже приблизительно 0,68 μ , что можно констатировать, рассматривая, например, через темно-красное стекло ярко освещенный ландшафт. В этом



Рис. 34. Инфракрасная фотография плодов и овощей.

случае, следовательно, мы не имеем дела с эффектом, характерным только для инфракрасных лучей.

Изложенные результаты показывают, что растения и, в частности, их листья обладают средствами защиты от излучения в красной и ближней инфракрасной области (очень интенсивного в солнечном спектре). Растения, получающие непосредственно в их нормальном местоположении меньшее количество этих излучений (мхи, морские водоросли), обладают, вообще говоря, более слабой отражательной способностью.

Объяснить причину светлого цвета листьев при съемке в инфракрасных лучах не так легко, как констатировать самое явление. Сначала предполагали, что этот эффект обусловливается повышенной отражательной способностью хлорофилла в отношении этих лучей. Однако ни кривая пропускания, ни кривая отражения не обнаруживают аномалий в инфракрасной области. Поэтому скорее можно предполагать, что после прохождения через эпидерму листа и ряд клеток, расположенных непосредственно под ней, лучи отражаются клетками паренхимы, промежутки между которыми наполнены воздухом (рис. 35). В видимой части спектра хлорофилл сильно поглощает эти отраженные лучи

совершенная диффузность которых обеспечивает также прекрасное фотохимическое использование их энергии. Наоборот, излучение ближней инфракрасной области проходит свободно, что исключает вредное поглощение тепла тканями растений. Если поместить лист в вакуум, воздух из паренхимы удаляется. Визуально

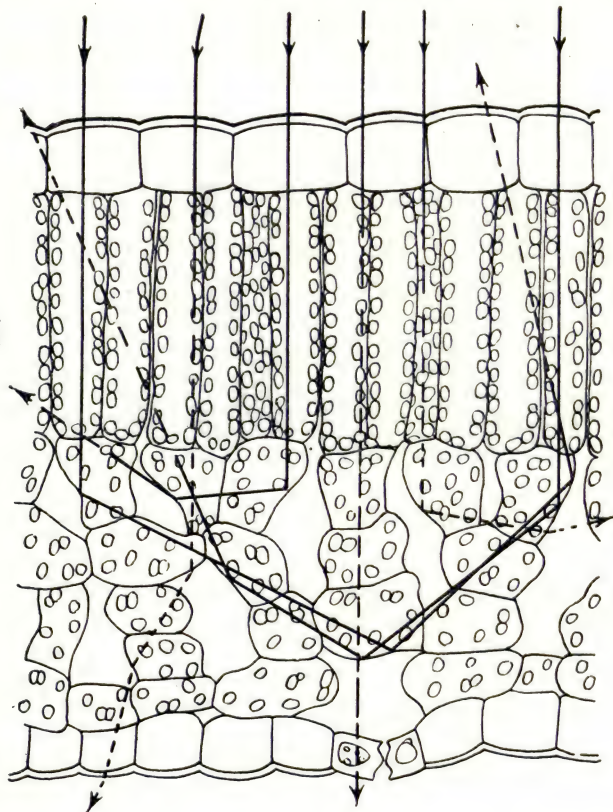


Рис. 35. Прохождение излучения через клетки, образующие наружный слой листа [16].

или при съемке на обыкновенных пластинках невозможно заметить какого-либо изменения, однако лист не отражает больше ближних инфракрасных излучений, как раньше, и в зависимости от своего строения и толщины пропускает в большей или меньшей степени эти излучения. Можно еще сравнить лист, смоченный водой, с листом, в котором воздух паренхимы заменен водой. Результат при этом получается одинаковый, и это указывает на то, что уменьшение внутренних отражений (показанных на рис. 35) вызы-

вает также уменьшение отражательной способности в инфракрасной области [17].

Светлый тон листвы на инфракрасных снимках невольно вызывает сравнение со снимками снежных полей, цвет которых меняется в зависимости от того, каков снег — свежий или уплотнившийся. В этом случае мы имеем дело с тем же явлением, как и в случае листьев, так как здесь тоже удаление воздуха вызывает изменение видимого цвета или отражения инфракрасного излучения.

Приведенные соображения относительно отражения инфракрасных лучей листьями согласуются с результатами, полученными Обатоном, согласно которым отражательная способность не связана с эпидермой; чешуйчатая эпидерма *Allium Cera* L., положенная на лист *Mnium punctatum* L., не изменяет заметным образом отражательной способности этого листа. Открытая паренхима в случае *Viscum album* L. обладает почти такой же отражательной способностью, как и нетронутые участки.

Явления флуоресценции хлорофилла, по-видимому, играют лишь незначительную роль в том, что в инфракрасных лучах листья кажутся блестящими. В частности, это доказывается тем, что на снимках, сделанных на пластинках, сенсibilизированных к излучениям, все более далеким от области 7400 Å, где имеет место настоящая флуоресценция, листья похожи на снег. Однако в отношении некоторых водорослей (или даже некоторых бактерий) дело, вероятно, обстоит иначе. Пурпурная бактерия *Chromatium* обнаруживает сильную флуоресценцию в начале инфракрасной области, именно там, где имеется полоса поглощения в этой области. Мы видим, что в таких случаях причина заключается в веществе, отличном от хлорофилла, на которое инфракрасное излучение оказывает химическое действие.

Использование «хлорофилловых цветов» в инфракрасном спектре. Применяя фотографирование в инфракрасных лучах, можно обнаружить многие *болезни растений*. Действительно, если без видимого изменения цвета имеется какое-либо изменение поверхности листьев или плодов (отсутствие хлорофилла, изменения под действием паразитов или грибов, образование болезненных корок или выделений, например, камеди), то поврежденные участки вследствие отсутствия хлорофилла или поглощения инфракрасных излучений выделениями на светлом фоне инфракрасной фотографии выйдут более или менее темными, тогда как визуально они ничем не отличаются от нормальных участков [18 и др.]. Применение в этих случаях обыкновенных пластинок дает положительные результаты только при обнаружении болезней, вызывающих, например, образование белых пятен.

Приведем для иллюстрации (по Боудену [19]) несколько примеров определения болезней растений. На листьях картофеля



Рис. 36. Снимок листа картофеля, пораженного некрозом:

a — на инфракрасной пластинке; *б* — на панхроматической пластинке [19].

при применении инфракрасной фотографии некроз ясно обнаруживается тогда, когда визуально поражение листьев едва заметно (рис. 36). Наоборот, листья табака, поврежденного вирусом Х,



Рис. 37. Снимок листа табака, пораженного вирусом Х:

a — на инфракрасной пластинке; *б* — на панхроматической пластинке [19].

на инфракрасном снимке выглядят совершенно нормальными, а при визуальном наблюдении и при применении панхроматических пластинок повреждения резко выражены (рис. 37). Наконец,

листья *Nicotiana glutinosa* L. представляют промежуточный случай: некрозы видны только в случае применения панхроматических пластинок, а в случае инфракрасных пластинок обнаруживаются другие дефекты, невидимые глазом. Объяснить это явление нетрудно. В случае листьев картофеля имеются бесхлорофилльные клетки, у листьев табака — омертвевшие клетки, сохраняющие свой обычный вид, у *Nicotiana glutinosa* L. — продукты разложения, увеличивающие эффект инфракрасной фотографии, который не проявляется в отношении клеток мертвых, но оставшихся целыми.

Вид поражения позволяет установить, с какими эффектами приходится иметь дело. Например, высыхание дает резко ограниченную периферическую зону поражения, тогда как капельки противотайнобрачных обработок вызывают поражение по всей поверхности. Следует заметить, что даже в случае листьев темно-зеленого цвета, наличие коричневых пораженных частей в результате высушивания, обработки или охлаждения, немедленно обнаруживается на инфракрасных снимках.

Прозрачность хлорофилла и других растительных пигментов в начале инфракрасной области была использована Прай и сотрудниками для получения инфракрасных микрофотографий. Для хромосом, центросом, пиреноидов и т. п. необходимо использовать краситель, без применения которого они кажутся совершенно прозрачными в инфракрасных лучах. (Красные красители, такие, как рубин S, совершенно прозрачны и потому бесполезны.) При применении гематоксилина Хейденхайна, несколько поглощающего инфракрасные лучи, обнаруживаются многочисленные детали, тогда как обычные эмульсии дают только равномерный черный или серый тон. В цитоплазме, обработанной таким способом, гораздо легче различить на инфракрасном снимке изображения фигур деления, которые она содержит. Сами хромозомы кажутся окаймленными черным бордюром, тогда как внутренняя часть кажется пустой. Иногда можно наблюдать неожиданные результаты, например исчезновение в фрагмопласте мембран, разделяющих некоторые клетки.

Палеонтология и палеоботаника. Здесь надо напомнить, что при помощи фотографирования на инфракрасных пластинках Кайё в 1936 г. смог определить и изучить бактерии «в фосфатах, отлагавшихся почти с начала и до конца целых геологических эпох», причем наиболее древние относятся к нижнему кембрию Швеции.

Окаменевших насекомых, сохранившихся в желтом и в желто-красном янтаре, можно легко сфотографировать на инфракрасных пластинках. Их преимущества обусловлены пропусканием инфракрасных лучей хитином тела животного, что позволяет увидеть детали, не обнаруживаемые обычными средствами.

Сюзанна Леклерк применила инфракрасную фотографию для изучения окаменевших растений. Ей удалось обнаружить структуры, невидимые в белом свете, и благодаря пропусканию длинноволновых излучений пиритом и кремнеземом, окрашенным в темно-коричневый цвет, сделать выводы о действительном состоянии сохранности растений. Были получены замечательные фотографии поперечного среза дерева *Stigmara*, пропитанного пиритом, косою поперечного среза дерева *Dadoxylon*, пропитанного бурым кремнеземом, поперечного среза ствола *Lepidodendron* и др.

В палеоботанике мы встречаемся с новым применением отражательных свойств растений в инфракрасной фотографии. Окаменевшие растения обычно плохо видимы, а частицы угля, которые их покрывают, более или менее усложняют исследование этих растений. При использовании обыкновенных пластинок получается обычно очень сильная мешающая вуаль, которой не наблюдается при применении инфракрасных эмульсий. Более того, Эггерт, фотографируя таким способом окаменевшие листья, получил, как и для свежих листьев, светлый тон изображения, дающий прекрасный контраст с черным фоном угля. На основании полученных результатов этот автор предположил, что хлорофилльные пигменты сохранились и что спектральные свойства хлорофилла не изменились со времен древних геологических эпох. Мы ограничиваемся только приведением этого несколько удивительного вывода, который, вероятно, не является общепризнанным. Обычно можно применять метод съемки на просвет, даже если тонкий оставшийся слой угля кажется только полупросвечивающим; инфракрасные излучения не задерживаются им в такой степени, чтобы детали маскировались.

Роль инфракрасного излучения в фотосинтезе. Поскольку данный вопрос не ограничен методами фотографии и касается также области, недоступной для этого способа исследования, мы укажем, не останавливаясь на этом более подробно, что *излучение в ближней инфракрасной области, по крайней мере до длины волны 3 μ , не играет, вероятно, никакой роли в процессе фотосинтеза.* Вопрос этот изучал Бозе, в частности с помощью монохроматического излучения, выделяемого из солнечного спектра посредством большой призмы из сероуглерода. Этот результат, впрочем, можно было предвидеть, исходя из спектра поглощения хлорофилла, в котором после хорошо известных полос в синей и в красной части не наблюдается никакого заметного максимума поглощения до 3 μ^1). То же справедливо и в отношении других пигментов, например каротина и ксантофилла.

¹) Данные о спектре поглощения хлорофилла и др. пигментов в видимой и инфракрасной области спектра можно найти в книге: Е. Рабинович, «Фотосинтез» ч. I, ИЛ, 1951 и ч. II, ИЛ, 1958. Там же имеется обширная библиография по этому вопросу. (Прим. ред.)

Что касается более длинноволновых инфракрасных лучей с длиной волны больше $3\text{ }\mu$, то они могли бы вызывать известное действие, поскольку некоторые из них поглощаются очень сильно; однако содержание их в солнечном спектре очень незначительно, и, с другой стороны, малая величина кванта энергии в этом случае, по-видимому, недостаточна для химической реакции.

На рис. 38 и 39 приведены кривые пропускания хлорофилла и каротина, нанесенных тонкими слоями на подложку из каменной соли. Хотя эти слои почти непрозрачны для видимого излучения, исследование обнаружило, как это можно видеть из приведенных кривых, повышенное пропускание в инфракрасной области. Положение полос пропускания указывает на сходство между названными веществами в химическом отношении. Следует отметить изменение в спектре каротина в зависимости от времени изготовления слоя; в этом изменении, вероятно, важную роль играют процессы окисления.

Как показывают все исследования, хлорофилл не поглощает селективно излучений ближней инфракрасной области. Этого нельзя сказать в отношении различных пигментов, которые встречаются в некоторых микроорганизмах. Например, у пурпурных бактерий серы имеются два максимума: при 8535 и $8025\text{ }\text{\AA}$ (рис. 40); пигмент *Rhodospirillum rubrum* имеет резко выраженный максимум при $8740\text{ }\text{\AA}$ и другой — при $8000\text{ }\text{\AA}$; экстракты бактериохлорофилла, аналогичного хлорофиллу, имеют максимум между 7800 и $8000\text{ }\text{\AA}$. *Thio* и *Athiohordacae*, также имеют максимум в этой области. Катц, Вассинк и Доррештейн подробно

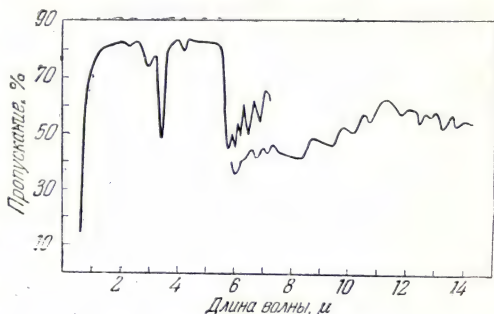


Рис. 38. Пропускание тонкого слоя твердого хлорофилла (две толщины) [20].

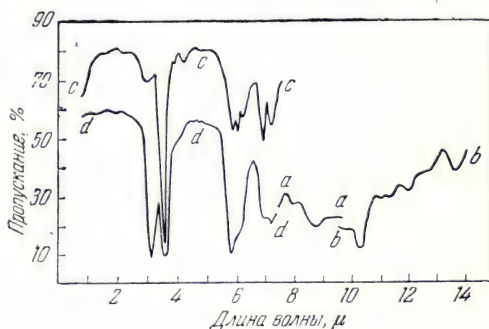


Рис. 39. Пропускание тонкого слоя каротина:

a, c — свежеприготовленный слой (две разные толщины); *b* — слой приготовлен накануне; *d* — через два с половиной года после приготовления [20].

изучили спектры поглощения в зависимости от различных способов экстрагирования и сравнили их со спектрами абсорбции клеток. Полученные результаты позволили сделать вывод, что в опытах Гаффрона инфракрасное излучение, действовавшее на суспензию *Thiocytis* (пурпурные бактерии серы), вызывало ассимиляцию углекислоты. В условиях опыта наблюдалось поглощение -47 , -16 и $+2$ см³ в зависимости от того, применялось ли излучение в области $0,790-0,900$, $0,620-0,690$ или $0,420-0,450$ м. В другом случае при применении светофильтра,

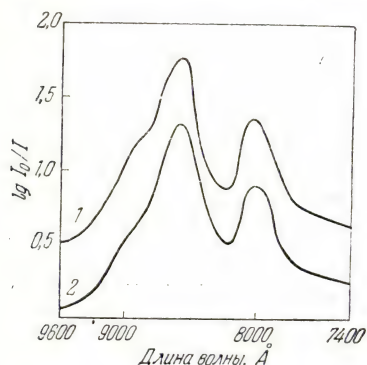


Рис. 40. Поглощение пигмента пурпурной бактерии серы: 1 — клетки; 2 — коллоидный экстракт [21].

зом *Cyanophyceae*). Феер и Франк, с одной стороны, и Баатц, с другой, по-разному объясняют свои опыты и иногда даже одни и те же авторы изменяют свои объяснения.

Относительно влияния инфракрасного излучения на рост и развитие растений следует сделать те же оговорки, которые были приведены по отношению к физиологическому действию излучения на животных. Наиболее определенный результат состоит в этиолировании растений в темноте и при красном свете вследствие отсутствия излучений, необходимых для образования хлорофилла. Часто растения вытягиваются при этом в длину. Людвиг и фон Рисс утверждают, что красный свет препятствует росту хлебных зерен в стадии их созревания. Это действие преодолевается одновременным облучением ультрафиолетом или коротковолновым излучением.

Исследование прозрачности древесины. Этот вопрос представляет интерес с различных точек зрения, прежде всего для определения тех мер предосторожности, которые необходимы при устройстве аппаратов, предназначенных для фотосъемки на инфракрас-

пропускающего область $7800-10\,000$ Å, было установлено выделение 43 см³ кислорода за 10 мин., а при применении светофильтра, непрозрачного для длин волн, больших 7800 Å, и достаточно прозрачного до 7600 Å, выделение кислорода за такое же время уменьшалось до 2 см³. Важное различие между хлорофиллом и пигментами микроорганизмов установлено также в отношении флуоресценции. Для первого она наблюдается в видимой части спектра, а для *Chromatium* — при 9400 Å.

По-видимому, еще недостаточно хорошо известно, участвует ли инфракрасное излучение в росте наземных водорослей (главным обра-

ных пластинках, и затем для более общего вопроса о сушке дерева, потому что вещества, более непроницаемые для излучений инфракрасной области, дают, вероятно, худшие результаты при применении инфракрасных сушильных ламп.

Мы приводим метод, предложенный Данквортом или Пра и его сотрудниками в их обширных исследованиях о пропускании древесины различных пород. Куски дерева были вырезаны в виде клиньев, толщина которых менялась от нуля приблизительно до 5 мм при длине около 10 см. Дерево помещали непосредственно в контакте с пластинкой (панхроматическая Гийемино 2000 или Инфрагиль) и облучали в течение разных промежутков времени опаловой лампой накаливания мощностью 40 *вт*, 110 *в*, на расстоянии 60 см. В соответствии со степенью прозрачности дерева пластинка в разных местах подвергалась большему или меньшему воздействию. После этого почернение пластинки измерялось посредством микрофотометра, причем получались кривые с большим или меньшим наклоном в соответствии со степенью пропускания инфракрасных излучений.

На рис. 41 по оси ординат отложены величины плотности негатива (соответствующие различным значениям прозрачности дерева), а по оси абсцисс — толщины древесных слоев, через которые проходило излучение, начиная от нуля и приблизительно до 5 мм. При выдержке 0,5 сек. можно было констатировать, что в случае панхроматической пластинки максимальное почернение получается для слоновой кости, тополь довольно прозрачен, а затем идут североамериканская белая сосна и ель. У самшита и бука поглощение быстро возрастает с увеличением толщины. Красное дерево, черное дерево и палисандровое дерево совершенно непрозрачны.

При инфракрасном облучении и при одной и той же экспозиции слоновая кость, самшит, бук, северо-американская белая сосна, черное дерево и тополь дают практически очень сильное почернение. Красное дерево и ореховое дерево при малой толщине пропускают инфракрасные лучи. Дуб, черное дерево, тропические тороды и палисандровое дерево непрозрачны. Некоторые из этих видов древесины при малой толщине слоя пропускают, однако, излучение с большой длиной волны при более продолжительных выдержках (5 сек. и больше).

Вообще, породы деревьев, называемые мягкими, пропускают инфракрасные лучи гораздо лучше, чем твердые породы, однако классифицировать в этом отношении породы на основании твердости невозможно. По-видимому, дело заключается скорее в рассеивании излучения древесиной, чем собственно в поглощении. Можно лишь сделать вывод, что многие виды древесины, визуаль-но непрозрачные, при толщине в несколько миллиметров пропускают все же инфракрасные лучи. Таким образом, эти материалы

нельзя применять для изготовления фотоаппаратов и кассет, предназначенных для съемки на пластинках, сенсibilизированных к инфракрасным лучам.

С точки зрения сушки интересно отметить, что насыщение дерева водой увеличивает его проницаемость для инфракрасных лучей.

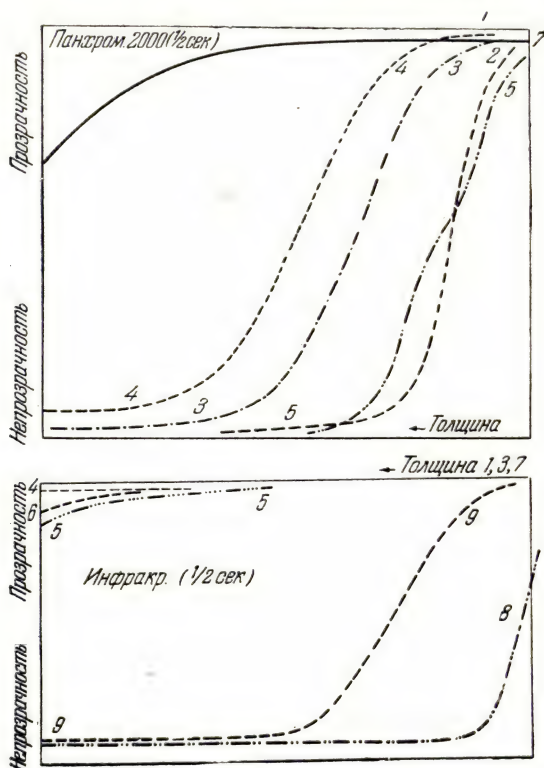


Рис. 41. Пропускание инфракрасных лучей
слоновой костью и древесиной различных пород:
1 — слоновая кость; 2 — самшит; 3 — ель; 4 — североамериканская белая сосна; 5 — бук; 6 — дуб; 7 — тополь; 8 — орех; 9 — красное дерево.

Древесина, пропускающая 81, 66, 35, 8 и 0% при толщине 2, 4, 6, 8 и 15 мм, после вымачивания ее пропускает соответственно 92 и 91% при первых двух указанных толщинах. Для толщины 40 мм пропускание еще достигает 40% (при полном излучении сушильной лампы), тогда как в сухом состоянии та же самая древесина совершенно непрозрачна при толщинах от 15 мм.

ПРИМЕНЕНИЯ В БИОЛОГИИ

Для изучения животных можно применить фотографические методы, аналогичные тем, которые были описаны для применения в медицине. Избегая повторений, мы укажем здесь только на некоторые результаты, притом такие, которые несколько отличаются от приведенных ранее.

Жигон с сотрудниками фотографировал самые разнообразные органы животных (лошадей, кроликов, свиней). Им установлены очень большие различия в пропускании инфракрасных лучей при переходе от одного органа к другому. При одной и той же толщине (5 мм) легкие оказываются особенно мало прозрачными, несколько более прозрачны головной мозг, печень, сердце, наиболее прозрачны мускулы. Установлено, например, что печень кролика, подвергнутого омоложению, поглощает инфракрасные лучи в большей степени, чем печень нормальных животных. Очень важно исследование крови. У кроликов можно было проследить переход глюкозы и леулозы в кровь. Перед едой слой крови в 2,5 мм дает на пластинке светлое изображение, которое становится затем все более и более темным в течение 2 час., по мере того как глюкоза поступает в кровь. Действие инъекций инсулина, вызывающего уменьшение содержания сахара в крови, можно изучить, наблюдая уменьшение почернения пластинок в инфракрасных лучах. Общее содержание углерода в крови имеет большое влияние на ослабление инфракрасных излучений, что дает возможность фотографическим способом определять изменения его содержания в случае инъекций питугандола, адреналина, тироксина и пр. В эмбрионах кролика и цыпленка при просвечивании инфракрасными лучами всегда можно обнаружить некоторое количество деталей, которые совершенно теряются в темном изображении, получаемом на обыкновенном фотоматериале. Во всех этих примерах только использование эмульсий, чувствительных к инфракрасным лучам, дает возможность получить интересные результаты. Следует при этом указать, что, если желательно достаточно полно истолковать результаты опытов, то приходится считаться с большими трудностями отделения тех потерь энергии излучения при его прохождении через исследуемый образец, которые зависят собственно от поглощения, от тех потерь, которые обусловлены рассеянием излучения.

Многие насекомые содержат хитин, вследствие чего фотографирование их на просвет в видимом свете становится невозможным, по крайней мере без обработки поташем, при которой имеется риск повредить образец. Однако, поскольку хитин сравнительно прозрачен в ближней инфракрасной области, во многих случаях использование инфракрасной фотографии позволяет получить такие же хорошие результаты, как и при микрорентгенографии

причем требуется гораздо менее дорогое оборудование (рис. 42). Даже когда (как это имеет место в палеонтологии) дело касается насекомых, у которых хитиновый слой превратился с течением

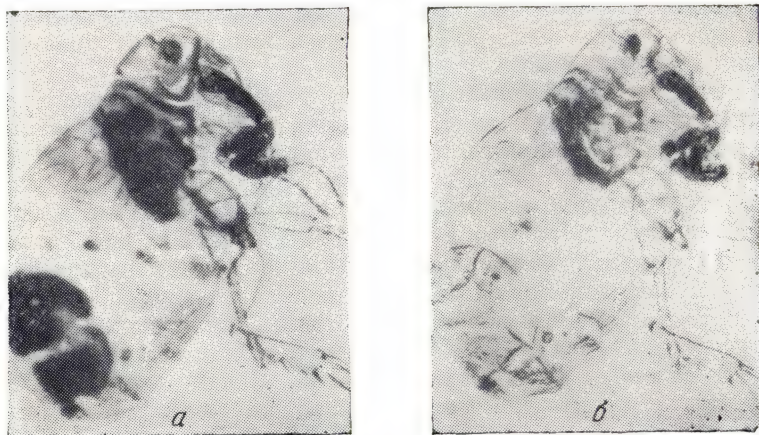


Рис. 42. Микрофотография блохи:
а — на пленке Кодак X; б — на пленке Кодак инфракрасная.

времени в обуглившееся вещество, Крафту [22] удалось получить прекрасные микрофотографии, на которых не пропала ни одна деталь (ископаемые нижнего силура, рис. 43). Тот же автор применил этот метод для изучения структуры ископаемых организмов из осадочных пород и волос ископаемых животных (сибирских мамонтов). Пакс исследовал кораллы, темный цвет которых исключал всякое применение обычных методов.

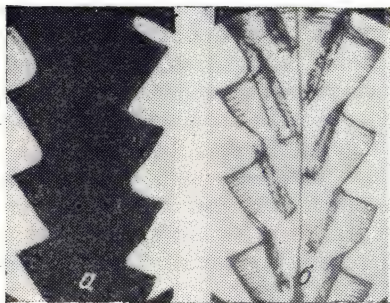


Рис. 43. Фотография граптолита
а — на ортохроматических пластинках;
б — на инфракрасных пластинках [22].

ную отражательную способность. Вейгельт приходит к тому же выводу и комбинирует инфракрасную фотографию с использованием рентгеновских лучей.

Эггерт приводит также превосходную инфракрасную фотографию ископаемой лягушки (из среднего эодена): инфракрасное излучение легко проникает через слой лигнина, в то время как кости сохраняют свою обыч-

Очень интересно наблюдение Митчелла, что «инфракрасный цвет» современной сепии *Sepia officinalis* имеет на фотоснимке, полученном в инфракрасных лучах, тот же вид, что и цвет ископаемой сепии (*Acanthoteutis* sp.).

Рейнерт также получил превосходные инфракрасные микрофотографии (*Pleurosigma angulatum*, отверстие трахей *Dytiscus* spес.) при выдержках, как для обычных эмульсий.

Во многих других областях естественных наук инфракрасная фотография в известных случаях обладает определенными преимуществами для решения проблем, в которых обычные методы совершенно неприменимы. Мы не претендуем здесь на составление полного перечня всех работ, выполненных до настоящего времени в данной области. Можно предполагать, что исследование минералов и горных пород в отраженном и в проходящем свете, если оно еще не произведено, должно дать при применении инфракрасной фотографии интересные результаты. В этой области могут быть использованы николи для получения поляризованного излучения, что даст возможность провести детальное исследование. Поляроиды следует исключить ввиду неполной поляризации инфракрасных излучений (см. стр. 171). Главная трудность заключается в изготовлении срезов, которые должны быть достаточно тонкими, если измерения производятся в проходящем свете.

§ 8. Невидимость инфракрасных излучений

Рассмотрим теперь некоторые применения инфракрасной фотографии, в которых используется *невидимость инфракрасных излучений*. В настоящее время, например, общепринят способ получения фотографических снимков в полной темноте, при «освещении» объектов источниками света со светофильтрами, полностью поглощающими видимые и ультрафиолетовые лучи. Выдержки, естественно, варьируют в зависимости от интенсивности источника, светочувствительности эмульсии и ее спектральной чувствительности, но с усовершенствованием техники они легко могут быть доведены до долей секунды, в то время как в первых опытах, поставленных еще в 30-х годах, приходилось иногда экспонировать в течение нескольких часов. На одной большой фабрике фотографических пластинок и бумаг удалось сфотографировать ночью процесс полива эмульсии на пластинках, сенсibilизированных к инфракрасным лучам. При этом изготавливавшиеся обыкновенные эмульсии, будучи нечувствительны к инфракрасным лучам, не испытывали никакого воздействия во время этого интересного опыта. Это побудило при съемке внутри помещений и при наружных съемках исключить ослепление и применять прожекторы, снабженные лампами из черного стекла, пропускающего инфракрасные лучи. При съемке портретов необходимо принимать

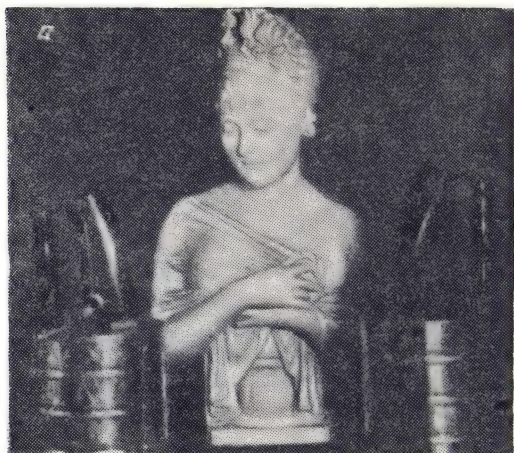


Рис. 44. Фотография гипсового бюста:
 а — на обыкновенной пластинке при нормальном
 освещении; б — на пластинке чувствительной к ин-
 фракрасным лучам, в полной темноте с «освещением»
 от двух утюгов [9].

специальные меры предосторожности, без которых, как мы указали выше, получаются очень обманчивые результаты. Был предложен еще ряд различных практических применений, например в установках ПВО (в момент прохождения объекта в поле зрения объектива либо включается источник инфракрасного излучения и производится фотографическая съемка, либо только производится съемка, а «освещение» функционирует непрерывно). Впрочем, не известно, как применяются сейчас подобные устройства.

В качестве источника инфракрасных излучений можно при достаточной выдержке просто пользоваться твердыми телами, нагретыми до относительно низкой температуры, например утюгами (рис. 44). Они испускают все же достаточное количество инфракрасных лучей, чтобы воздействовать на чувствительную эмульсию. С двумя утюгами разной мощности (500 и 250 *вт*) получают даже такой же снимок, как при съемке в видимых лучах. Острые нагретого паяльника представляется на инфракрасной фотографии светящимся (рис. 45). Здесь следует привести некоторые технические указания.

Обычно в качестве границы инфракрасной части спектра принимают приблизительно длину волны 0,76 μ . Но в действительности, как об этом говорилось, этот предел в сильной степени изменяется в зависимости от условий адаптации и остроты зрения наблюдателя. Так, согласно указаниям Кларка, тело, нагретое до 600°, ясно видимо в темноте, как и тела, нагретые до 500°, излучение которых начинается приблизительно от 0,75 μ (рис. 46). Даже твердые тела, нагретые до температуры 420°, различаются после достаточной адаптации наблюдателя к темноте; однако тела, имеющие более низкую температуру, совершенно невидимы. Выдержки, естественно, быстро возрастают по мере понижения температуры источника излучения. В то время как с инфракрасными пластинками Кодак при источниках излучения с температурами 600° и 500° удовлетворительный результат получается при выдержках, равных соответственно 0,5 и 8 мин., с теми же пластинками (предварительно гиперсенсibilизированными) и источниками



Рис. 45. Фотография паяльника, снятая на инфракрасной пластинке в полной темноте [9].

излучения, имеющими температуры 400, 360 и 320°, необходимо увеличить выдержку соответственно до 15 мин., 1 и 8 час. (относительное отверстие объектива $f:4,5$). При температурах более низких выдержку пришлось бы увеличить до нескольких недель. Впрочем, предел, ниже которого нагретые тела не испускают больше инфракрасных излучений в количестве, достаточном для

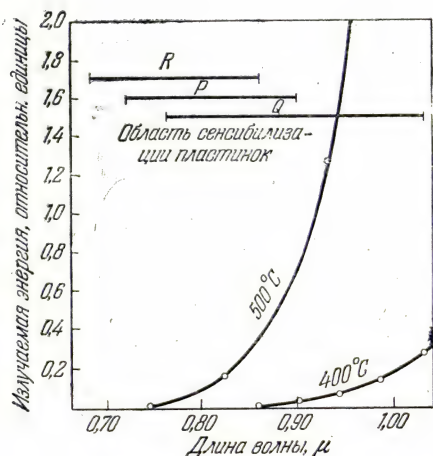


Рис. 46. Кривые распределения энергии, излучаемой источником с низкой температурой, в ближней инфракрасной области в сопоставлении с областью чувствительности пластинок Кодак [9].

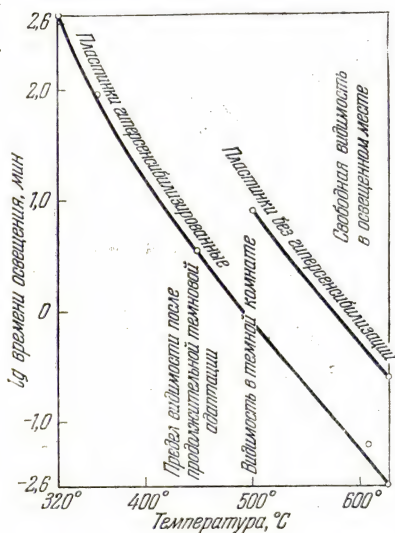


Рис. 47. Кривые выдержки, необходимой для фотографирования на пластинках Кодак типа IR (инфракрасных) горячих тел различной температуры при относительном отверстии $f:4,5$ [9].

воздействия на современные эмульсии, находится приблизительно при 250° (рис. 47). Фактически невозможно фотографировать тепловое излучение человеческого тела и исследовать этим способом лихорадочное состояние. Вблизи нижнего предела почернение пластинок возрастает сравнительно медленно с повышением температуры при постоянной выдержке (область недодержек характеристической кривой).

С количественной точки зрения теоретически нетрудно представить себе фотографический метод, позволяющий определять температуру нагретых тел, не исключая и видимых излучений, а также распределение температуры на поверхности. Позже мы увидим что зависимость между интенсивностями монохроматического излучения E_1 и E_2 , с длиной волны λ и температурами T_1 и T_2

можно выразить с достаточным приближением формулой

$$\lg(E_1 - E_2) = \frac{C_2}{\lambda} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

где $C_2 = \text{const}$ (см. стр. 239).

Второй член при малых разностях температуры пропорционален $(T_2 - T_1)$, а первый измеряется разностью плотностей фотопластинки. Соблюдая необходимые меры предосторожности, сравнивают почернение на инфракрасной пластинке, соответствующее изучаемому объекту, с почернением на такой же пластинке, полученным при известных температурах (рис. 48).

Специальный прием заключается в ослаблении оригинального негатива с тем, чтобы получить при измерении его на микрофотометре среднее почернение, т. е. среднюю температуру, для участков поверхности в $1-2 \text{ мм}^2$. В этих случаях методы оптической пирометрии, о которых мы будем говорить позже, применять иногда довольно затруднительно. Что касается использования термонар, приводимых в контакт с объектом, нагревание которого желательно измерить, то при этом возникают обычно вследствие теплопроводности изменения измеряемых температур. Во всех этих случаях при помощи инфракрасной фотографии можно получить, если и не точные данные о температурах, то, по крайней мере, общую картину распределения горячих и холодных участков поверхности.

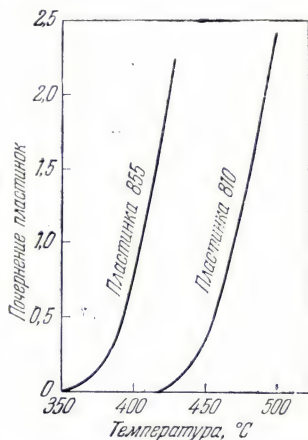


Рис. 48. Кривые, выражающие зависимость между температурой инфракрасных излучателей и почернением пластинок Agfa 855 и 810 при выдержке 1 час и определенных условиях проявления (фототермометрия) [23].

Таким способом можно составить представление о недостатках печей и котлов, работающих на перегретом паре, о температурах горячих болванок, отработанных газов печей и моторов внутреннего сгорания, использовании радиоламп и т. д. Точность измерения может достигать 1 или 2° для температур порядка $300-400^\circ$. Ошибки возникают прежде всего потому, что поверхности исследуемых тел, а также поверхности тел, используемых в качестве эталонов температуры, могут излучать по-разному и не всегда как черные тела, как мы это предположили. Кроме того, участки относительно холодные и хорошо отполированные могут отражать инфракрасное излучение, вызываемое более горячими зонами, и вызывать, таким образом, на пластинке

почернение большее, чем то, которое соответствовало бы их действительной температуре.

На рис. 49 изображено распределение температуры на поверхности железной трубы с двумя сварными накладками (различного профиля), по которой проходит пар, перегретый до 395° .

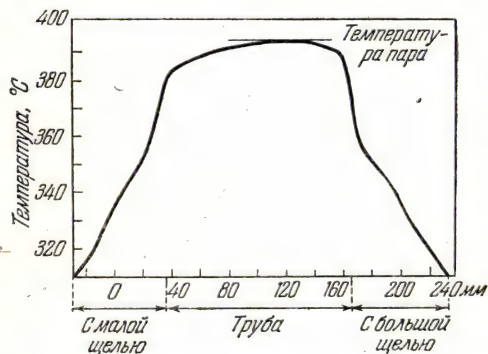


Рис. 49. Распределение температуры в трубе, через которую проходит перегретый пар, определенное фототермометрическим методом [24].

К области фотографирования в темноте относится получение ночных снимков. Следует различать два случая ночной съемки — при луне и без нее. В первом случае мы имеем дело с теми же излучениями, что и при солнечном освещении, но значительно селективно ослабленными.

Вопрос о выдержке решается в этом случае так же, как и при фотографировании днем. Совсем иначе производится экспонирование, когда нет луны, потому что, как мы увидим, ночное небо испускает очень слабое излучение, значительная часть которого находится в начале инфракрасной области спектра.

§ 9. Особенности инфракрасной фотографии, связанные с большой длиной волны инфракрасного излучения

До сих пор мы рассматривали результаты применения инфракрасной фотографии, по существу не связанные (за исключением, например, микрофотографии) с большими значениями длины волны инфракрасного излучения. Давно известно, что желтые и оранжевые светофильтры, уменьшая действие синих и фиолетовых лучей на светочувствительную эмульсию, позволяют фотографировать отдаленные предметы. Этот способ особенно часто применяется альпинистами и фотографами, которые желают запечатлеть на снимках цепи бесснежных или покрытых снегом гор, проецирующихся на фон неба и расположенных на более или менее значительном расстоянии. На основании этого можно предположить (и это предположение оправдалось), что использование больших длин волн, т. е. инфракрасной фотографии, даст возможность улучшить эти результаты.

Вопрос о пределе видимости, которого можно достичь при применении фотографических пластинок, сводится к вопросу

о контрасте, а последний постепенно уменьшается по мере увеличения толщины слоя воздуха, находящегося между фотографическим аппаратом и объектом съемки. Согласно Мекке и Розе [25], существует следующая зависимость:

$$\text{Контраст в месте съемки} = \text{Контраст объекта} \times \frac{\text{Яркость объекта}}{\text{Рассеивающая способность атмосферы}}.$$

Необходимо рассмотреть, каким образом изменяются эти факторы в случае инфракрасной фотографии.

Рассеивающая способность атмосферы. Поскольку данный вопрос может быть по существу изложен лишь в следующей главе (при рассмотрении спектрально разложенного излучения), мы приведем здесь лишь некоторые практические результаты. Потеря света вследствие рассеяния обратно пропорциональна некоторой степени длины волны, причем показатель степени варьирует в зависимости от природы рассеивающей среды и достигает значения 4 в случае частиц, малых по сравнению с длиной волны. Исходя из этого, можно ожидать определенных преимуществ при использовании инфракрасных излучений вместо излучений видимых.

В ясную погоду и для не очень больших расстояний в освещенных частях яркость объекта настолько превышает интенсивность рассеянного излучения, что преимущества, которые дает применение инфракрасной фотографии, относительно мало влияют на конечный результат. Но при тех же самых условиях для частей объекта, находящихся в тени, где интенсивность рассеянного излучения имеет более важное значение, можно получить, применяя длинноволновое излучение, множество деталей, которые теряются в случае применения обыкновенных эмульсий. Техника инфракрасной фотографии фактически незаменима для полного воспроизведения «синих гор».

В любом случае при ясной погоде (или очень слабом тумане), как видно из приведенной формулы, контраст уменьшается с возрастанием толщины слоя воздуха между фотоаппаратом и объектом съемки вследствие того, что рассеяние света атмосферой соответственно увеличивается. Отсюда становится ясным преимущество инфракрасной фотографии. Так, согласно Гюгону, когда видимость достигала 70 км, т. е. в ясный день, при использовании обыкновенных пластинок получалось то же предельное расстояние и для фотографической видимости, тогда как с инфракрасными пластинками при средней длине волны 0,83 мкм видимость достигала 200 км.

На рис. 50, а изображен снимок ландшафта так, как он выглядит при прекрасной видимости. На рис. 50, б воспроизводится сфотографированная телеобъективом часть этого ландшафта, ограниченная на верхнем снимке прямоугольным контуром. Фотографирование производилось в туманный день,

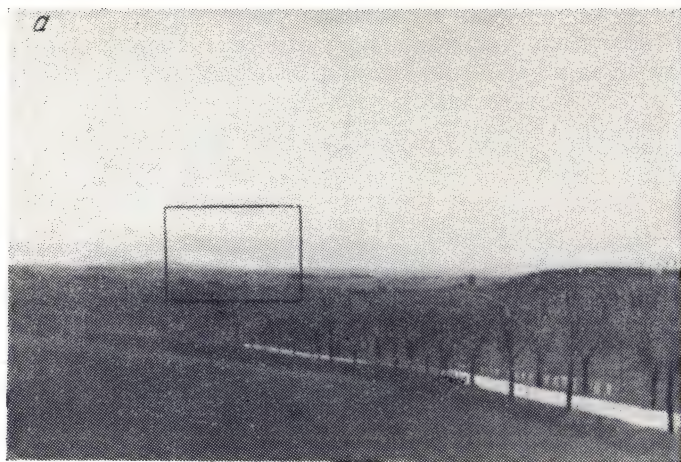


Рис. 50, *a* — снимок на ортохроматической пленке без светофильтра в хорошую погоду (Контакс, $f=5$ см); *б* — снимок, полученный телеобъективом (Контакс, Теле-Тессар, $f=18$ см) на инфракрасной пластинке Агфа 850 в пасмурную погоду. Воспроизводится только часть верхнего снимка, ограниченная прямоугольным контуром [26].

и снежная вершина, расположенная на расстоянии 40 км, оставалась совершенно невидимой. Применение инфракрасной фотографии дало замечательные результаты.

Установлено, что влияние рассеяния атмосферой настолько устранено, что дальность наблюдения ограничивается только кривизной земли. В начале развития этой области фотографии телеобъективы позволяли производить фотографирование с расстояния не больше нескольких десятков километров; в 1923 г. Райт сфотографировал Иосемитскую долину с горы Гамильтон, с расстояния приблизительно 230 км, а в настоящее время снимки делаются уже с расстояния 550 км. Объект фотографирования, естественно, не был виден наблюдателю, который просто навел со своего самолета фотоаппарат в нужном направлении и затем производил съемку с выдержкой порядка 0,1 сек. Аэрофото-снимок, воспроизведенный на рис. 51, сделан с несколько меньшего расстояния (360 км) между самолетом и горой, но все же это расстояние достаточно внушительно. На воспроизведенной на рис. 51 карте и профиле земной поверхности можно видеть последовательное расположение горных цепей.

На рис. 52 воспроизведен вид, открывающийся с вершины горы Пюи-де-Дом. На снимке, сделанном на обыкновенной фотопластинке можно лишь с трудом различить озеро Шовэ, расположенное на расстоянии 36 км, в то время как на снимке, сделанном на пластинке Инфрагиль, оно выглядит черным (вследствие малого отражения водой лучей ближней инфракрасной области), а растительность резко выделяется на фоне поверхности скал. Облака на инфракрасной фотографии также дают неожиданные эффекты. Очень интересные контрасты можно видеть на рис. 53. На обычном снимке дали отсутствуют; на инфракрасном снимке получается впечатление белого на черном (светлые деревья на темном фоне), на обычном снимке впечатление обратное. Очень интересно получилось также на инфракрасном снимке небо с облаками.

Из серии фотографий, полученных Можем, мы воспроизводим четыре, снятые с одного и того же пункта через небольшие промежутки времени на различных пластинках — обыкновенных, панхроматических и инфракрасных. Независимо от того, применялись ли панхроматические пластинки без светофильтров или с различными светофильтрами (от желтого до красного), в хорошую погоду, когда съемке мешает только «дымка», на панхроматических пластинках никогда не получались все те детали и отдаленные предметы, которые становились вполне видимыми при применении инфракрасных пластинок.

На рис. 54, в, соответствующем съемке с красным светофильтром, дали вышли хорошо, но за счет передержки при печати, вследствие чего исчезли все детали на переднем плане. Уже использование более длинноволнового излучения давало

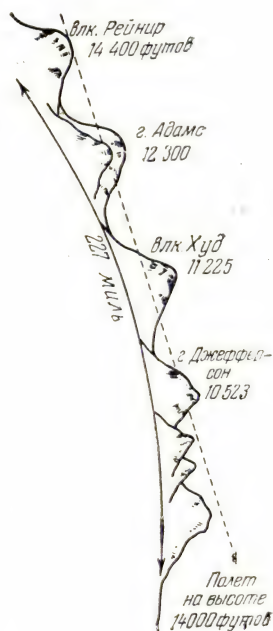
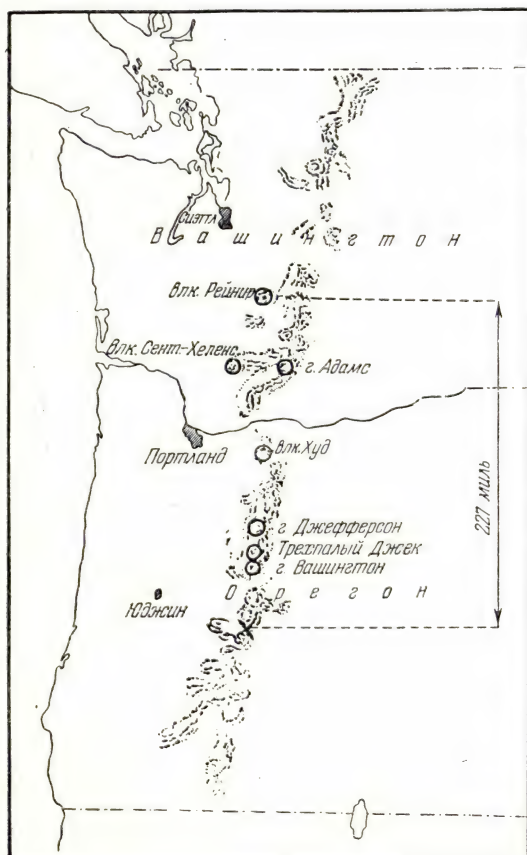
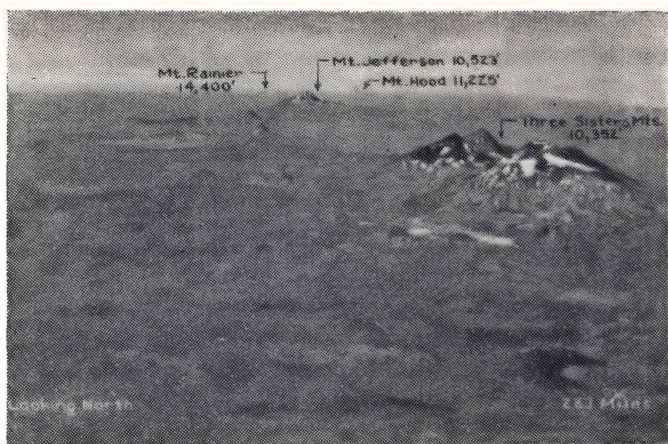


Рис. 51. Аэрофотоснимок и карта района, на которой виден профиль местности.

положительный эффект, но он делался особенно большим при применении инфракрасной фотографии (рис. 54, 2).

Мы предполагали, говоря о ранее приведенных фотографиях, что атмосфера была нормальной, т. е. что задача заключалась

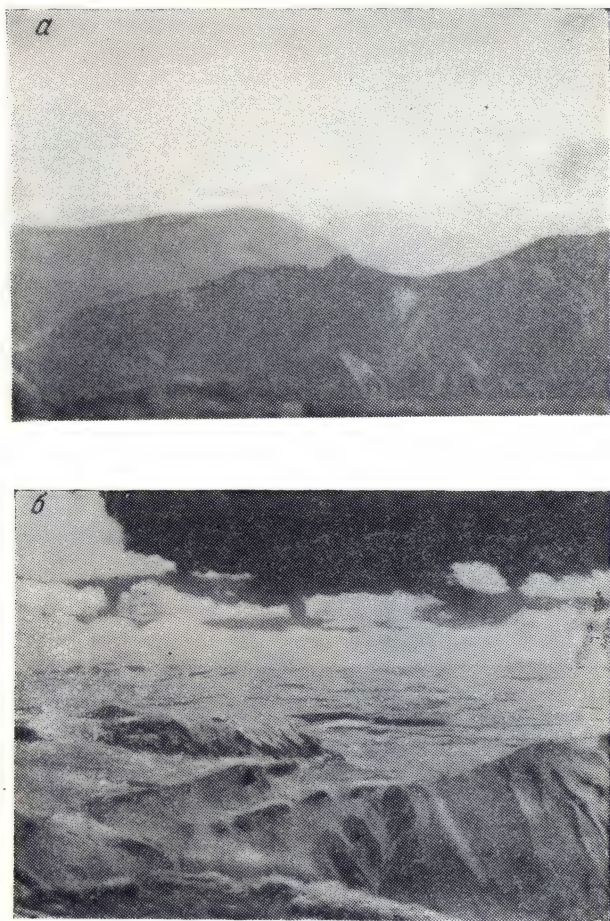


Рис. 52. Снимок горы Пюи-де-Дом:

a — на обыкновенной пластинке (Анекра-Гийемино);
б — на инфракрасной пластинке (Инфрагиль-Гийемино).

главным образом в устранении так называемой «атмосферной дымки». Иногда утверждают, что в инфракрасных лучах можно получать снимки и при наличии тумана. Точных указаний в этом отношении дать невозможно, так как все зависит от плотности

тумана. Если желательно исключить влияние рассеяния, вызываемого мелкими частицами, взвешенными в атмосфере, или легким



Рис. 53. Фотоснимок пейзажа:

а — на обыкновенной пластинке (Анекра-Гийемино); б — на инфракрасной пластинке (Инфрагиль-Гийемино).

туманом, то применение инфракрасной фотографии вследствие значительного уменьшения этих эффектов для длинноволнового излучения) часто позволяет получить интересные снимки, тогда



Рис. 54. Снимки озера Бурзя:

а — на панхроматической пластинке без светофильтра; *б* — на панхроматической пластинке с желтым светофильтром;
в — на панхроматической пластинке с красным светофильтром; *г* — на инфракрасной пластинке.

как использование только видимого излучения приводит к неудаче. Так, на рис. 55 воспроизведен снимок обсерватории на горе

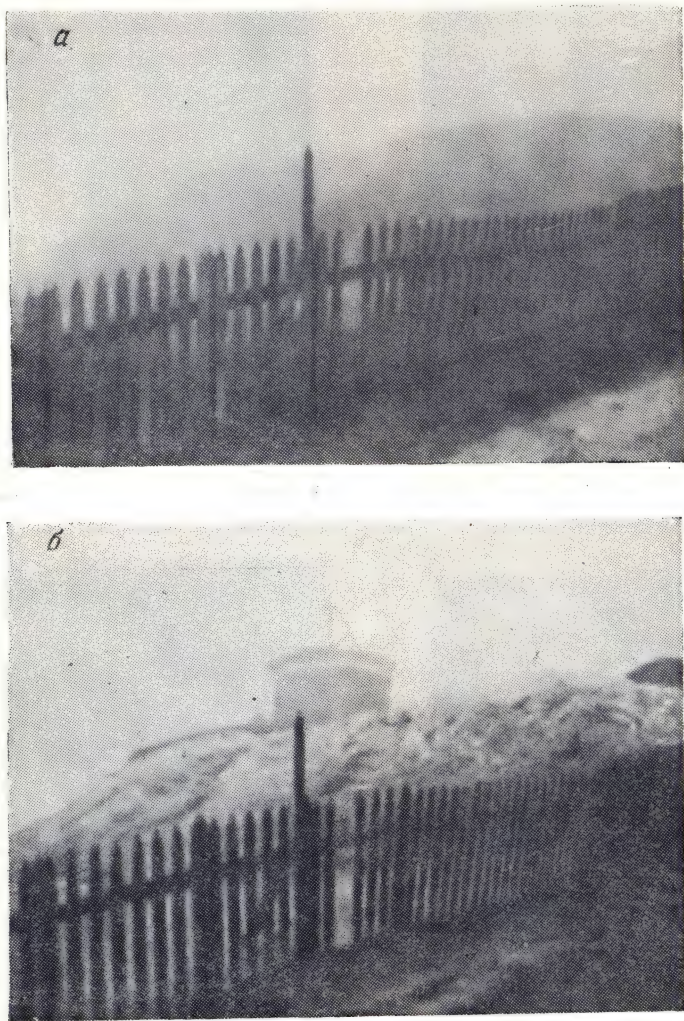


Рис. 55. Вид обсерватории Пюи-де-Дом при сильном тумане.
а — снимок на обыкновенной пластинке; б — на инфракрасной пластинке (Инфрагиль-Гийемино).

Пюи-де-Дом, причем в день съемки туман был настолько густой, что видимость равнялась 80 м, что подтверждается также снимком, сделанным на обыкновенном материале. Как видим, на сним-

ке, сделанном на инфракрасной пластинке, можно различить здание лаборатории и довольно большое число деталей. Однако мы считаем, что, вообще говоря, в настоящее время невозможно фотографировать через очень густой туман с больших расстояний. Здесь, помимо влияния рассеяния, следует указать на влияние очень сложных явлений селективного поглощения света парами воды или даже капельками жидкой воды, содержащимися в облаках, причем эти явления практически исключают возможность инфракрасного фотографирования. Если бы облака были прозрачны для излучений с большими длинами волн, то они не выходили бы на инфракрасных фотографиях.

Большие надежды возлагались на возможность использовать инфракрасную фотографию для вождения морских судов и самолетов в условиях плохой видимости. Оригинальные устройства в роде «Манхаттана» позволяли проецировать на экран проявленную пленку через несколько секунд после съемки. В некоторых случаях это «замедленное наблюдение», использованное на практике, позволяет установить направление судна, но следует признать, что при плавании в очень густом тумане применение инфракрасной фотографии практически не увеличивает видимости. Мы считаем, что в приведенном примере прибор не обладал реальной эффективностью и был сконструирован главным образом для рекламы, преувеличивающей гарантию безопасности, к сожалению, довольно иллюзорную.

Контраст и яркость объекта. Как видно из приведенных репродукций, инфракрасные фотографии ландшафтов имеют весьма своеобразный вид. В некоторых случаях этим способом можно улучшить также увеличение контраста объекта, что улучшает качество отпечатка.

Так, на инфракрасной фотографии *листва и растения выглядят белыми и как бы покрытыми снегом* (см. применения в ботанике, стр. 69), причем изображения хвойных деревьев имеют более темный тон по сравнению с другими древесными породами. Достаточно рассмотреть приведенные репродукции, чтобы убедиться в том, что контрасты между растительностью и поверхностью земли, например, сильно увеличиваются. Другим преимуществом является увеличение контраста в изображениях отдаленных предметов благодаря тому, что небо получается на снимке черным.

Однако в отношении белых или светлых объектов (дома, белье и т. п.), расположенных среди зелени, наблюдается уменьшение контраста, так как зелень дает эффект снежного покрова.

Недостаток инфракрасных материалов по сравнению с ортохроматическими пластинками состоит в том, что они не дают возможности легко отличить хвойные деревья от других темных частей ландшафта — лугов или изгородей, которые их окружают.

Наоборот, в то время как при визуальном наблюдении или при применении ортохроматических пластинок отдаленные дубовые или хвойные леса, расположенные, например, на склонах гор, дают однородный тон, на отпечатках, полученных с применением инфракрасной фотографии, можно, как указывает Мож, ясно различить границу между расположением этих двух пород на местности: дубовые леса выходят светлыми, а хвойные — более темными.



Рис. 56. Снимок облаков на инфракрасной пленке Кодак.

На инфракрасных фотографиях *небо получается черным*, потому что невидимые длинноволновые излучения рассеиваются в меньшей степени, чем коротковолновые, например синие. Благодаря этому облака получаются светлыми на темном фоне. Эта особенность является очень ценной, когда желательно наблюдать высокие и легкие облака, такие, как, например, циррусы, которые не выходят на обычных фотографиях. На рис. 56 и 57 показаны возможности, открывающиеся в этом отношении при применении метода инфракрасной фотографии.

Уменьшение яркости неба, получающегося черным на инфракрасных снимках, создает прекрасные условия для фотографирования покрытых снегом горных цепей (улучшение эффекта, производимого желтыми светофильтрами). Наоборот, в случае темных объектов, рисующихся на фоне неба, возможны два случая: в ясную погоду использование длинноволновых излучений нежелательно; при небе, покрытом облаками, инфракрасная фотография не имеет преимуществ. Однако в обоих случаях преимущество

инфракрасной фотографии становится явным, если погода более или менее туманная.



Рис. 57. Снимки двух видов облаков, сделанные из одного и того же пункта на инфракрасной пленке Кодак.

Негативы на инфракрасных пластинках, полученные при съемке на открытом воздухе, обычно дают на отпечатках белые

меловые тона и повышенный контраст. Контраст увеличивается благодаря наличию белых масс зеленой растительности. Так как небо рассеивает очень мало длинноволновых излучений, то в тенях обычно недостает деталей, что является одной из отрицательных особенностей инфракрасной фотографии. В общем, снимки уличных сцен и пейзажей не производят художественного впечатления.



Рис. 58. «Ночная» съемка днем на инфракрасной пленке Кодак.

Инфракрасная фотография применяется для получения особых эффектов, создающих иллюзию лунного освещения или снежного ландшафта, освещенного луной. Рекомендуется снимать при безоблачном небе (которое, как было сказано, получается черным) объекты (деревья и т. п.), хорошо освещенные солнцем и выделяющиеся на фоне неба, и избегать, например, слишком близко расположенной растительности, которая даст белый тон и нарушит художественное впечатление. Снимок, приведенный на рис. 58, сделан приблизительно в полдень, в хорошую погоду. Так, можно при полном солнечном освещении производить киносъемку ночных сцен.

Вода обладает малой отражательной способностью в инфракрасной области и кажется черной при применении эмульсий, сенсibilизированных к этой области, что позволяет, например,

при аэрофотосъемке обнаружить очень маленькие ручьи, протекающие среди зелени (которая выходит светлой). По этой же причине инфракрасная фотография дает превосходные результаты при съемке удаленных (выходящих светлыми) судов в море, отдаленных берегов, островов, покрытых растительностью, и т. п. К влиянию слабой отражательной способности воды присоединяется еще эффект отражения от поверхности воды **синего** неба, которое, как было указано, выходит на инфракрасных снимках темным. Во всех этих случаях получаются соотношения яркостей, обратные обычным, что, в общем, говорит в пользу инфракрасной фотографии. Имеются также замечательные возможности фотографирования объектов, погруженных в воду.

Главные особенности инфракрасных фотографий ландшафтов (значительно приближающиеся дали и заметные искажения — черное небо и белая растительность) были указаны еще в 1910 г. Вудом, а примерно через двадцать лет эти особенности были открыты вновь.

В науку задачу не входит описание преимуществ аэрофотосъемки и способов получения наилучших результатов (съемка вертикальная или наклонная, автоматическое экспонирование через определенные промежутки времени в зависимости от скорости самолета, с таким расчетом, чтобы последовательные снимки перекрывались на половину их ширины и могли рассматриваться стереоскопически и т. п.).

Укажем только, что современные инфракрасные пленки обладают чувствительностью, достаточной для применения настолько коротких выдержек, что снимок не смазывается в результате передвижения самолета за время выдержки (1/50—1/100 сек. при относительном отверстии $f : 4,5$; выдержка может быть увеличена до 1/5 сек. при высоте приблизительно 7000 м).

§ 10. Эффект Плотникова

В 1930 г. Плотников впервые описал явление, которое он рассматривает как *эффект продольного рассеяния* и как одно из свойств вещества. При современном состоянии наших знаний довольно трудно утверждать, действительно ли этот эффект является новым. Мы, как и Кларк [9], полагаем, что необходимы новые опыты для установления истинного значения этих наблюдений с точки зрения изучения свойств вещества. Несмотря на это, нельзя обойти молчанием важное значение этих исследований для инфракрасной фотографии.

Эффект Плотникова состоит в том, что параллельный пучок лучей F (рис. 59) после прохождения через некоторое соответствующим образом выбранное вещество S постепенно все более и более расширяется. Он теряет свою цилиндрическую форму

и становится коническим. Несмотря на наличие экрана E , рассчитанного таким образом, чтобы задержать все падающие на него лучи первоначального пучка, можно констатировать при помощи фотографической пластинки, помещенной в положении P , наличие освещенной зоны в виде круга с центром в области тени экрана E . Эффект рассеяния иногда бывает выражен настолько сильно, что излучение возвращается назад, т. е. идет в направлении, противоположном первоначальному. Это явление Плотников назвал *отражением в результате рассеяния*.

Наибольший эффект достигается при использовании длинноволнового инфракрасного излучения и применения веществ, молекулы которых содержат длинную цепь, как, например, искусственные смолы, парафины, полистиролы, коллодий, различные альбумины и др. Эффект не наблюдается в случае таких соединений, как пентан, гексан, бензол и т. п.

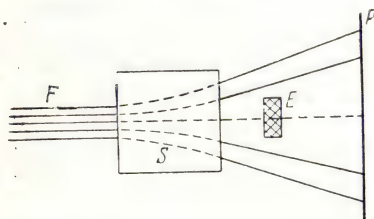


Рис. 59. Схематическое представление эффекта Плотникова.

Эти результаты пытались использовать, с одной стороны, для определения длины цепей, образованных атомами, а с другой стороны, для определения молекулярных весов.

Что касается веществ с очень большими молекулярными весами, то предполагают, что продолжное рассеяние инфракрасного излучения пропорционально кубическому корню из величины молекулярного веса рассеивающего вещества. Наоборот, для соединений с малым молекулярным весом рассеяние в сильной степени зависит от структуры молекулы, и следует ограничиться сравнением гомологичных соединений. Если молекулы вещества характеризуются наличием гидроксильных или карбоксильных групп, то отношение рассеяния веществом с большим молекулярным весом к рассеянию веществом с малым молекулярным весом равно отношению корней четвертой степени из молекулярных весов.

Используя эту зависимость, Лепешин, в частности, указал, что молекулярные веса альбумина яичного белка имеют значение от 34 000 до 40 000, витаинов в дрожжевых клетках — 107 000 000 и эритроцитов у кошки, теленка и лягушки соответственно — 12 000 000, 6 000 000 и 600 000. Он изучил также изменение этих величин в зависимости от условий опытов и, в частности, от того, имеем ли мы дело с живой или мертвой тканью. Ткани растений также были подвергнуты различным исследованиям.

Некоторые авторы предполагали, что эффект Плотникова можно использовать для изучения перерождения мускулов сердца после дифтерита, мышечного наркоза у лягушки, реакций

мускулов, возбужденных электрически и т. п. Правильность выводов зависит, очевидно, от правильности понимания сущности самого явления.

Указывают, что эффект Плотникова не связан с рассеянием, потому что, согласно закону Релея, рассеяние должно было бы изменяться обратно пропорционально четвертой степени длины волны, тогда как для инфракрасного излучения оно увеличивается. Поскольку оно возрастает также с увеличением размеров частиц оно не является эффектом рассеяния, подчиненным закону Ми. Нейгебауер дал теоретическое объяснение эффекта Плотникова, согласно которому полные отражения и преломления на границе пучков молекул с длинными цепями, имеющих размеры, лишь немногим меньшие, чем длина волны, вызывают отклонение излучений от прямолинейного распространения.

По нашему мнению, остается много неясного как в объяснении этого явления, так и в самих опытах. Действительно, эти последние были выполнены с чрезвычайно сложными веществами, определение которых, в частности с химической точки зрения, оставляет желать многого. При переходе же к простым веществам эффект Плотникова либо исчезает либо уменьшается настолько, что его трудно обнаружить. Так, образец морской воды после простой фильтрации вызывал вокруг тени от экрана *E* ясно выраженный ореол, тогда как после повторной фильтрации и особенно после дистилляции под вакуумом получался лишь незначительный ореол.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

**ПРИМЕНЕНИЯ ИНФРАКРАСНОГО
ИЗЛУЧЕНИЯ,
ТРЕБУЮЩИЕ СПЕКТРАЛЬНОГО
РАЗЛОЖЕНИЯ**

ГЛАВА 3

НЕСЕЛЕКТИВНЫЕ ПРИЕМНИКИ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Одно из главных затруднений, с каким мы встречаемся при изучении спектрально разложенного излучения, связано с очень малыми значениями измеряемой лучистой энергии. Измеряемая мощность часто составляет 10^{-8} *вт*, а иногда падает до 10^{-10} или 10^{-11} *вт*. Для измерения таких малых лучистых мощностей необходимы высокочувствительные приемники, изготовление, контролирование и применение которых часто связано с весьма большими трудностями.

В первой части этой главы мы кратко рассмотрим неселективные приемники, подробное описание которых можно найти в многочисленных трудах (селективные приемники и их применение будут рассмотрены в следующей главе), а во второй части опишем методы получения инфракрасных спектров поглощения и отражения.

§ 11. Неселективные приемники

Наиболее распространенными являются «тепловые» приемники: *болометр*, *термоэлемент* и *термостолбик*, *микрорадиометр* и *радиометр*. Показания этих приборов практически почти не зависят от длины волны и дают во всех случаях количественное выражение интенсивности воспринимаемого ими излучения. Такими же достоинствами обладает *метод испарения*. Самое большее, что может потребоваться в том или ином случае, — это введение непрерывно изменяющейся поправки, которая учитывала бы, что вещества типа сажи, платиновой черни, висмута и т. п., используемые для чернения приемника, поглощают падающую на них лучистую энергию не полностью и неравномерно.

ТЕПЛОВЫЕ ПРИЕМНИКИ

После краткого описания четырех типов тепловых приемников, используемых в настоящее время, мы сравним их чувствительность и укажем возможные усовершенствования их конструкций.

Болометр. Этот индикатор является первым из высокочувствительных приборов, использованных для исследования инфракрасной области спектра. Хотя обычно считают, что не Лэнглей изобрел болометр, но он, во всяком случае, ввел его в практику измерения и довел до высокой степени совершенства в отношении точности и скорости измерений.

Действие болометра основано на изменении сопротивления проводника малой теплоемкости в результате его нагревания

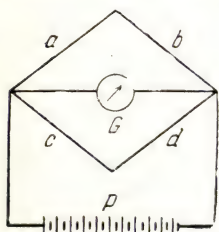


Рис. 60. Схема болометра и моста Уитстона.

падающим излучением. За изменением сопротивления следят при помощи моста Уитстона $abcd$ (рис. 60), две ветви которого, например a и b , образованы узкими металлическими полосками весьма малой толщины (несколько микрон). Размеры обеих полосок a и b должны быть возможно более одинаковыми. Одна из полосок, например a , воспринимает измеряемое излучение, что нарушает равновесие моста, которое в отсутствие излучения устанавливается при помощи сопротивлений c и d ; отклонения гальванометра G можно считать в известных пределах пропорциональными

мощности излучения, поглощаемого полоской a . При эксплуатации болометра необходимо поместить оба «плеча болометра» возможно ближе друг к другу (чтобы они находились в одинаковых условиях) и поддерживать компенсирующие сопротивления c и d при строго постоянной температуре.

Для получения максимальной чувствительности следует соблюдать следующие условия:

1) Для изготовления ветвей болометра необходимо выбирать материал с максимально высоким температурным коэффициентом сопротивления. К сожалению, этот коэффициент положителен, т. е. сопротивление увеличивается с температурой облучаемой полоски, что вызывает уменьшение проходящего через нее тока, источником которого служит батарея P . В результате температура полоски падает, т. е. этот эффект противоположен измеряемому. Тем не менее, применяя полоски из платины (иногда из никеля, олова и железа), удалось получить хорошие результаты. В последнее время усиленно рекомендовалось применение полупроводников. Например, болометры из полупроводников были изготовлены в США компанией Белл, под названием «термисторов». В термисторах для поглощения излучения используется смесь окислов никеля, марганца и кобальта, сопротивление которой быстро изменяется с температурой (4% на 1°C). Понятно, что сопротивление термистора, вместо нескольких десятков ом для металлических болометров, достигает 10^6 и даже 10^8 ом . Имеются указания, что хорошим материалом для изготовления болометров

служит также висмут¹⁾. Сопротивление болометров не имеет линейного хода, так как они нагреваются постоянным током от батарей. Но в случае болометров на полупроводниках, например термисторов, эти отклонения от линейности столь велики, что их необходимо учитывать и вводить соответствующую поправку.

2) Необходимо максимально уменьшать теплоемкость приемника излучения, чтобы прибор обладал малой инерцией (низкая удельная теплоемкость металла, весьма малая толщина полоски). Сплюсывая нить Волластона, удалось получить платиновые полоски толщиной около 0,1 μ . До последнего времени платиновую нить заключали в серебряную оболочку, которую после прокатки растворяли в кислоте или путем электролиза в концентрированном растворе цианистого калия с быстрой заменой последнего разбавленным раствором азотной кислоты. Затем при помощи сифона азотную кислоту постепенно замещали водой, а воду — спиртом, который медленно выпускали из сосуда. Однако такой метод часто приводил к разрыву полоски в результате действия капиллярных сил на поверхности жидкости. Поэтому серебро было заменено никелем, который можно было удалять без повреждения полоски путем превращения в газообразный карбонил никеля в атмосфере окиси углерода при 200° и давлении 200 *at*. Можно также металлизировать плоскую подложку, а затем разрушить ее. В качестве подложки можно, например, использовать тонкую медную фольгу или пластинку каменной соли. Никель, осажденный электролитическим способом на бруске нержавеющей стали, легко отделяется от последней, образуя тонкие фольги толщиной всего 0,08 μ . Пользуясь методами катодного распыления или испарения, легко можно получить весьма тонкие металлические пленки. Однако свойства этих пленок отличаются от свойств массивных металлов, и часто бывает трудно получить хорошие контакты со столь хрупкими слоями. Ниже мы увидим, как пользуясь модулированным излучением, иногда удается избежать необходимости в столь низкой теплоемкости болометра.

3) Необходимо пользоваться нагревающим током максимально допустимой силы, так как чувствительность прибора изменяется почти пропорционально току. Практически ток не может превышать

¹⁾ Данные о современных полупроводниковых болометрах можно найти в статье И. Д. К о н о з е н к о, Полупроводниковые болометры, Успехи физических наук, 56, вып. 2, 283 (1955). В этой статье имеются также сведения о современных усилительных мостовых схемах, формулы для расчета чувствительности и времени температурной релаксации полупроводниковых болометров, чрезвычайно ценная сводная таблица, содержащая все основные характеристики современных металлических, полупроводниковых, диэлектрических и сверхпроводящих болометров, и весьма полная библиография. (Прим. ред.)

нескольких сотых ампера, так как иначе могут расплавиться обе полоски болометра или же потоки теплого воздуха могут полностью нарушить стабильность прибора.

4) Необходимо, чтобы сопротивление обеих ветвей болометра (обеих ветвей моста) было мало по сравнению с компенсирующими сопротивлениями s и d ; вполне достаточным является отношение 1 : 4. Если болометр находится в схеме обычного моста Уитстона, т. е. моста с постоянной э. д. с., то максимальная чувствительность достигается при равенстве четырех сопротивлений a, b, c, d .

5) Следует поместить обе ветви болометра в вакуум, чтобы уменьшить потери тепла его поверхностью и повысить чувствительность, во-первых, путем устранения флуктуаций температуры вследствие конвекционных токов воздуха вокруг ветвей болометра и, во вторых, путем более сильного нагрева этих ветвей. Необходимо только помнить, что для получения хороших результатов давление должно быть ниже 0,1 мм рт. ст. и что в случае вакуумных болометров часто достигается точка (зависящая от давления), начиная с которой увеличение нагрева вызывает *уменьшение* чувствительности. Согласно Варбургу, Лейтгейзеру и Иогансену, тепловые потери, обусловленные теплопередачей воздуха, для болометров шириной 1 и 0,2 мм соответственно в 4,5 и 14,8 раза больше, чем потери на лучеиспускание. Эти цифры иллюстрируют влияние вакуума на работу болометра.

Теория чувствительности вакуумных болометров была пересмотрена Амдуром и Гликом [27] с учетом влияния конвекционного отвода тепла от нитей и изменения сопротивления с температурой.

Свыше пятидесяти лет тому назад болометр был, если не основным, то, по крайней мере, лучшим индикатором для инфракрасной области спектра; впоследствии он был вытеснен термостолбиком, различные модели которого оказались более удобными для обычной работы. В последние годы, особенно в США, болометр, по видимому, снова приобрел свое прежнее значение. Это объясняется главным образом *быстротой его ответа, что позволяет модулировать падающее излучение и усиливать ток болометра электронными лампами*¹⁾.

Если модулирующая частота сравнительно высока, например 40 гц, что вполне подходит для усилителя, то чувствительность болометра будет в два или три раза ниже, чем для немодулированного излучения. Чтобы устранить этот недостаток, можно нагревать болометр переменным током, например, с частотой 1000 гц.

¹⁾ В современных советских аппаратах и установках для исследований в инфракрасной области очень часто применяются также болометры и модуляция излучения. См., например, работы А. А. Шубина и Маркова. (Прим. ред.)

Эта частота служит несущей для частоты модуляции излучения, которая может быть уменьшена до 5 или 10 *гц*. Этим путем удается не только достигнуть большего усиления, но и избежать также падения чувствительности. Однако уравнивание болометра, питаемого переменным током, представляет некоторые трудности, которые не имеют места при питании постоянным током.

При работе с ламповыми усилителями решающую роль играет собственный шум последних. В этом случае необходимо оценивать минимальную регистрируемую энергию не по ее абсолютному значению, а по отношению к шумам. В термисторах и в болометрах на сверхпроводниках, которые будут описаны ниже, этот нижний предел измеримой мощности равен лишь нескольким единицам 10^{-10} *вт*. Болометры с низким сопротивлением имеют меньший шум, чем болометры с высоким сопротивлением.

Наряду с классическими методами вращающегося сектора, камертона и т. п., модуляция света может быть осуществлена при помощи колеблющегося зеркала с периодом, например, около 0,2 сек., которое попеременно концентрирует излучение на каждой из ветвей *a* и *b* болометра.

Оптимальные требования к теплостойкости болометров при работе на переменном токе сильно отличаются от условий для болометров, нагреваемых постоянным током. Если частота модулированного тока равна ω , а σ и γ представляют соответственно теплостойкость единицы объема и потери энергии на единицу поверхности в секунду, то оптимальная толщина полосок болометра определяется формулой

$$d = \frac{\gamma}{c\omega}.$$

Можно также изготавливать полоски болометра минимальной толщины и воздействовать на постоянную γ , в частности, путем охлаждения через теплопроводность. Однако Биллингс, Хайд и Барр в 1946—1947 гг. показали, что этих факторов недостаточно для определения толщины, так как последняя влияет на температурный коэффициент. В зависимости от того, изменяется ли этот коэффициент (с соответствующим показателем степени) прямо или обратно пропорционально толщине полоски, получают слишком малую или соответственно слишком большую толщину. Опыты с никелем и висмутом проводились для толщин от 190 до 760 Å.

В 1947 г. Шайв предложил, в отличие от обычной практики, помещать полоски болометра на толстую подложку. Амплитуда переменного тока, даваемого этим прибором, воспринимающим модулированное излучение, пропорциональна нагревающему току, который лимитируется способом рассеяния джоулевого тепла. Благодаря более быстрому отводу этого тепла подложка позволяет сильнее нагревать полоски болометра, но зато уменьшает

повышение температуры полосок под действием излучения. Этот недостаток можно скомпенсировать повышением напряжения, и тогда подложка ускоряет достижение равновесной температуры при каждом прерывании светового пучка, что уменьшает постоянную времени прибора. Для каждой подложки следует найти оптимальную частоту модуляции, чтобы свести к минимуму уменьшение амплитуды температурных колебаний болометра. Эйкен, Картер и Филлипс (1946 г.) сохраняют принцип болометра с весьма низкой теплоемкостью (подложка из нитроцеллюлозы, покрытая напыленной в вакууме пленкой золота), но помещают позади него, на небольшом расстоянии, пластинку (давление азота 20 мм рт. ст., частота модуляции 30 *гц*).

Некоторые авторы пользуются не обычной схемой с мостом Уитстона, а непосредственно измеряют колебания тока, проходящего через тонкую металлическую фольгу. Такой способ измерения имеет те же преимущества, что и термостолбики с малой теплоемкостью, которые будут рассмотрены ниже.

Другой вариант конструкции болометров с переменным током основан на использовании материалов, электрические свойства которых изменяются с температурой сильнее, чем у металлов. Используют изменение импеданса изоляторов (например, целлофана или плиофильма), которые заменяют металлические полоски обычного болометра.

Рассмотрим еще один болометр новой конструкции. Известно, что некоторые вещества при очень низких температурах переходят в состояние сверхпроводимости. Поглощая небольшое количество энергии, такие вещества могут перейти из этого состояния в нормальное. Такими свойствами обладает при 3,22—3,23° К тантал, который был использован для изготовления болометра в виде маленькой катушки с тонким листиком алюминия в качестве приемника. Такой индикатор позволяет обнаружить поток лучистой энергии $10^{-10} \text{ эрг} \cdot \text{сек}^{-1}$, однако он нуждается в применении криостата с весьма совершенной регулировкой (Эндрюс, Брукш, Циглер и Бланшар, 1942 г.). Нитрид колумбия также обладает сверхпроводимостью, но при температуре 15° К, т. е. в более доступной области. Кроме того, для получения такой температуры пользуются смесью жидкого азота и водорода в тройной точке. В переходной области фоновый шум проходит через ряд максимумов и минимумов, и нагревающая катушка позволяет выбрать наиболее выгодную температуру. Такой индикатор обладает исключительно быстрой реакцией (первичный ответный импульс дается через $5 \cdot 10^{-4}$ сек. после падения излучения) и высокой чувствительностью (регистрируемая мощность $6 \cdot 10^{-10} \text{ вт}$) (Эндрюс с сотрудниками, 1946 г.).

Термоэлементы и термостолбики. Чувствительность и конструкция старых моделей термостолбиков, употреблявшихся

Меллони, Тиндаллем и др. в прошлом столетии, совершенно не сравнимы с современными.

Известно, что в цепи, состоящей из двух различных металлов, возникает термоэлектрический ток, если оба спая этих металлов имеют разную температуру. Термостолбик современной конструкции состоит из одного или нескольких спаев, служащих приемниками излучения (теплые спай), по обеим сторонам которых находится такое же число экранированных спаев (холодные спай). В термостолбиках для спектроскопических работ спай-приемники обычно лежат на одной прямой, чтобы можно было проецировать на них спектральные линии (линейные термостолбики). При измерениях суммарного излучения и для многочисленных промышленных целей необходимо получать термоток максимальной силы; для этого спай распределяются по большей или меньшей поверхности. В астрономии, напротив, изображения объектов обычно весьма малы, потому приемники должны иметь минимальные размеры. На рис. 61, а показан термостолбик из висмута и серебра (по Кобленцу), а на рис. 61, б — детали его конструкции. В астрофизических исследованиях необходимо возможно более полно использовать очень малое изображение, поэтому термостолбики для этих целей (рис. 61, в) обладают весьма своеобразной конструкцией.

Следует подчеркнуть необходимость весьма совершенной конструкции термоэлемента, который лишь при этом условии достигает желательной чувствительности. С другой стороны, установление теплового равновесия между теплыми и холодными спаями

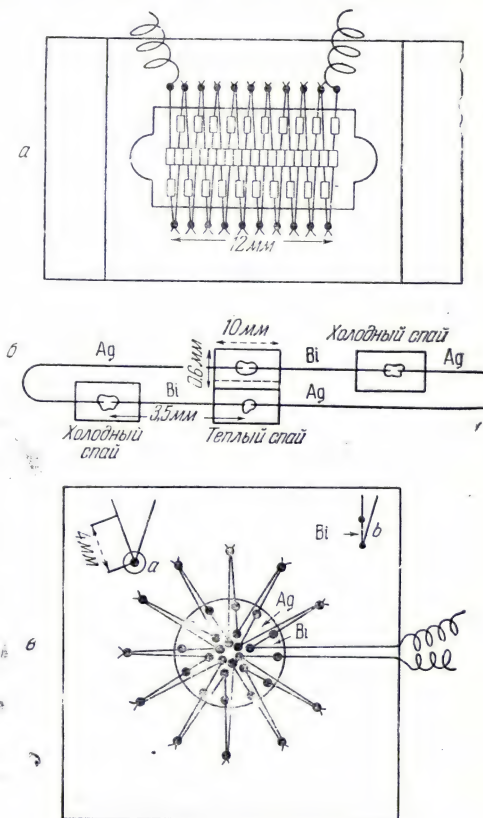


Рис. 61. Термоэлементы:

а — термостолбик Bi—Ag (по Кобленцу); б — схема конструкции; в — термостолбик для астрофизических измерений.

является весьма важным фактором для изготовления удобного в работе и не обладающего смещением нулевой точки термоэлемента. Изготовление чувствительного и надежного термоэлемента связано с большими трудностями, так как он состоит из мелких деталей, которые изготавливаются из весьма тонких и хрупких материалов. Поэтому мы не будем рассматривать способы изготовления термоэлементов из проволочек или полосок. Описание сравнительно старых конструкций термоэлементов можно найти в работах Кобленца, Молля и др. Более современные конструкции описаны в превосходной книге Стронга по технике физического эксперимента¹⁾, работах Бейля, патентах Волошина и в статьях помещенных в 1940 г. главным образом в журнале *Review of Scientific Instruments*. Отметим только, что в настоящее время научились изготавливать проволоки даже из материалов, которые не могут быть подвергнуты волочению. Например, по способу Тэйлора в нагретую капиллярную трубку всасывают расплавленное вещество, а затем растворяют стекло разбавленной плавиковой кислотой, которая обычно не действует на изготавливаемую проволоку.

Ниже мы опишем некоторые менее известные способы изготовления термоэлементов, которые позволяют получить высокочувствительные приемники излучения.

Чтобы избежать необходимости спаивать между собой весьма тонкие проволочки, их до половины покрывают электролитическим слоем металла и нагревают, пока металл не проникнет в подложку. Таким образом создается термоэлектрический спай.

Гальванопластический метод позволяет изготавливать термоэлектрические спаи малой теплоемкости. Например, на изолирующую подложку наматывают очень тонкую металлическую проволоку (например из константана), так чтобы последовательные витки были изолированы один от другого. Затем покрывают слоем другого металла (например серебра) *половину* этой обмотки, создавая таким способом ряд спаев. Витки при этом помещают перпендикулярно к электролитической ванне. В другом варианте этого способа цилиндр из нержавеющей стали наполовину погружают в гальванопластическую ванну, причем образующие цилиндра располагаются горизонтально. Далее, на каждую половину цилиндра наносят различные металлические слои (например никель и серебро), поворачивая цилиндр на 180° между двумя последовательными операциями. Таким способом получают два термоэлектрических спаев, расположенных по образующим цилиндра. Затем полученный металлический слой нарезают по винтовой линии и получают ленту требуемой ширины, которая легко отделяется от

¹⁾ Имеется русский перевод: Стронг, Техника физического эксперимента, М.-Л. 1948. (Прим. ред.)

нержавеющей стали. Для получения термостолбика достаточно намотать ленту на изолирующую подложку соответствующих размеров, так чтобы последующие витки были изолированы один от другого и все спаи находились на одной прямой. Хорошие термопары можно изготовлять также путем электролитического нанесения на весьма тонкую подложку двух слегка перекрывающихся металлических слоев (медь и никель, золото и сплавы или золото и палладий, медь—константан и т. д.). Место контакта двух металлов играет роль спаи.

Изготовление термоэлементов путем испарения в вакууме или катодного распыления не является новым изобретением. Сущность этого способа также состоит в последовательном осаждении на подложку с минимальной теплоемкостью весьма тонких слоев хорошо подобранных двух металлов или двух сплавов, соприкасающихся по небольшой длине (такое наслаивание легко достигается при помощи шаблонов).

В одной из последних конструкций слой висмута и сурьмы толщиной от 600 до 1000 Å наносились на пленку из формвара¹⁾ (синтетическая смола) толщиной 400—500 Å. Используют также сплавы висмута с сурьмой или цинком. Сопротивление некоторых термопар, например Bi—Te, изменяется после чернения и со временем. Чтобы уменьшить сопротивление термоэлемента в 5—10 раз, иногда рекомендуют использовать разряд перед напылением каждого из металлов. Согласно Гаррису (1946 г.), на подложке из «гофрированной» нитроцеллюлозы можно изготовить термостолбик с большим числом спаев (50 спаев с поверхностью 0,11 см² и сопротивлением 70 ом).

Преимущество таких термопар заключается в их малой тепловой инерции и, следовательно, малом времени реакции (быстрота ответного импульса), что позволяет модулировать падающее на спай излучение. Если не учитывать теплоемкости, то можно путем расчета показать, что время достижения равновесия термоэлемента под действием излучения уменьшается, когда некоторые факторы, о которых будет речь ниже (теплопроводность, сопротивление и др.), изменяют таким образом, чтобы получить максимальную чувствительность. Установлено, что модуляция света с частотой от 1 до 5 гц не вызывает слишком сильного уменьшения чувствительности и позволяет с большей или меньшей легкостью усиливать переменный ток термоэлемента при помощи электронных ламп. Кроме того, если в цепи термоэлемента происходит возмущение, вызывающее появление постоянного тока или частоты, отличной от модулирующей, то это возмущение не усиливается и практически исключается. Этим, в частности, устраняются затруднения, вызываемые колебаниями температуры в лаборатории:

¹⁾ Формвар—поливинилформаль. (Прим. перев.)

Коин сконструировал приемник энергии, представляющий комбинацию термоэлемента с болометром (в качестве одной из ветвей уравновешенного моста Уитстона был использован термоэлемент). Облучение термоэлемента в этом приборе вызывало не только появление термо-э. д. с., но и изменение сопротивления. В связи с последним эффектом проволоочки термоэлемента изготовлялись из материалов с наибольшим температурным коэффициентом сопротивления. Пользуясь проволоками из хромаля и алюминия диаметром 15 μ и подогревая термоэлемент до 50° С от внешнего источника тока, удалось повысить чувствительность индикатора в четыре раза по сравнению с ее значением при обычной температуре.

Хорошо известно, что все термоэлементы имеют весьма низкий к. п. д. Несмотря на это, соблюдение следующих условий позволяет изготовлять высокочувствительные термоэлементы:

1) Необходимо выбирать пары веществ, дающие высокую термо-э. д. с. (Bi—Ag, Fe—константан, манганин—константан, Fe—Bi, сплав Bi с 5% Sn—сплав Bi с 3% Sn, Te—Ag, хромель—алюмель и др.). Следует помнить, что эффект Пельтье (выделение тепла, пропорциональное силе тока) также усиливается с термо-э. д. с. и искажает результаты.

2) Необходимо правильно подобрать диаметр и длину проволоки термоэлемента. Нужно, чтобы а) для обоих металлов отношение теплопроводности к электрическому сопротивлению было одинаковым и б) потери тепла в результате теплопроводности металла проволоки (включая эффект Пельтье) были равны потерям в результате излучения спаев.

Расчет показывает, например, что при поверхности спая в 1 мм^2 диаметры проволоки термопары константан—железо должны быть равны соответственно 0,045 и 0,023 мм . Особенно тщательно была изучена имеющая большое значение термопара висмут—серебро. При диаметре висмутовой проволоки 0,15 мм инерция термоэлемента была слишком велика, тогда как диаметр 0,1 мм оказался удовлетворительным со всех точек зрения. Такому диаметру соответствует серебряная проволока диаметром 0,03 мм , которая давала лучшие результаты, чем проволоки диаметром 0,041 и 0,021 мм . Необходимо также учитывать, что удлинение проволоки для выполнения указанных выше условий иногда влечет за собой чрезмерное увеличение времени установления равновесия.

3) Необходимо правильно распределить полную воспринимающую поверхность между несколькими поверхностями, каждая из которых соответствует одному термоспаю. Так, разделение приемника площадью $4 \times 1 \text{ мм}^2$ на четыре части увеличивает чувствительность на 100%, но в случае приемника площадью 1 мм^2 та же операция не дает никаких положительных результатов, и четыре приемника с общей поверхностью 1 мм^2 не дают в четыре раза

большей чувствительности, чем один приемник. Если вместо одного спаия использовать n последовательно соединенных спаев, то отклонение гальванометра увеличится в \sqrt{n} раз (при условии, что в обоих случаях правильно подобрано внутреннее сопротивление гальванометра). Такой же результат можно получить, увеличивая в n раз воспринимающую поверхность одного спаия. Следовательно, конструкция термоэлемента должна определяться требуемым распределением энергии (в одной точке, по щели, по поверхности и т. п.).

4) Необходимо поместить термоэлемент в соответствующий вакуум. В данном случае, в отличие от болометра, целью является не защита воспринимающих поверхностей от потоков воздуха, но скорее повышение чувствительности, главным образом в результате уменьшения тепловых потерь через окружающий воздух. Повышение чувствительности, достигаемое помещением спаев в вакуум, практически не может быть предугадано заранее.

Помещения термоэлемента в вакуум самого по себе еще не достаточно для повышения чувствительности. Напротив, имеется риск вызвать этим ее уменьшение вследствие поглощения падающей лучистой энергии окошком эвакуированного сосуда.

Во избежание тепловых потерь вследствие теплопроводности при конструировании термодпар используют длинные и тонкие проволоки. Однако это сильно увеличивает сопротивление прибора, что безусловно невыгодно. Если термоэлемент работает в воздухе, то нет никакого смысла уменьшать потери на теплопроводность проволок до величины, меньшей, чем потери вследствие теплопроводности воздуха, окружающего нагретые участки. Можно применить толстые и короткие проволоки, что одновременно уменьшит сопротивление и время реакции. Очевидно, что помещение термоэлемента в вакуум позволяет найти компромиссное решение между этими двумя крайними решениями.

В общем, помещение термоэлемента в вакуум представляет реальные преимущества, особенно в случае использования приемников с весьма малой теплоемкостью, для которых потери на лучеиспускание имеют особенно важное значение. Необходимо только создать достаточно низкое давление, порядка 10^{-4} мм рт. ст. На рис. 62 показана зависимость отклонения гальванометра от давления при постоянном значении действующей лучистой энергии. Этот рисунок относится к термоэлементу, конструкция

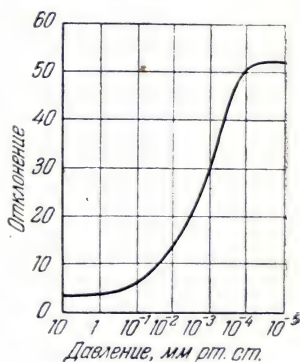


Рис. 62. Зависимость чувствительности термоэлемента от давления [28].

которого соответствует условиям его применения. Помещая термоэлемент в герметически закрытый сосуд (даже неэвакуированный), можно избежать возмущений, обусловленных адиабатическими изменениями давления вблизи спаев, которые вызываются порывами воздуха, закрыванием дверей и т. п. Эти возмущения вызывают повышение температуры и появление паразитных токов.

5) Некоторые авторы пытались повысить чувствительность термоэлементов, помещая их в сосуд с весьма низкой температурой (от -150 до -183°). Действительно, при этом можно ожидать повышения чувствительности в связи со значительным уменьшением излучательных потерь, увеличения термо-э. д. с. для некоторых сплавов, уменьшения (для веществ с высокой термо-э. д. с.) отношения теплопроводности к электропроводности, повышения стабильности в результате постоянства температуры термоэлемента. Согласно Картрайту, чувствительность термопары (сплав $\text{Bi} + 11\% \text{Sb}$)— константа имеет значения 1, 9 и 117 соответственно при работе в воздухе при нормальной температуре, высоком вакууме при нормальной температуре и в высоком вакууме при температуре жидкого кислорода. Сходные результаты получены для термопары $\text{Ni}-\text{Fe}$ (Брэкетт и Мак-Алистер).

Возникающий термоток может быть усилен электронными лампами. Поэтому следует учитывать не чувствительность самого термоэлемента, а окончательную чувствительность после усиления. В последние годы вместо того, чтобы любой ценой при помощи остроумных конструкций добиваться максимальной чувствительности, исследователи направили свои усилия на *увеличение скорости ответа*. Следует также стремиться к увеличению отношения сигнал/шум, что заставляет исключить такие вещества, как Si , Te или Ge , несмотря на их большую термо-э. д. с. Для этих веществ отношение сигнал/шум мало, так как оно пропорционально квадратному корню из отношения электропроводности к теплопроводности. Термоэлемент, обладающий низкой чувствительностью, но позволяющий применить большое усиление, следует предпочесть высокочувствительному термоэлементу, ток которого используется без усиления. В действительности следует сравнивать те значения мощности излучения, которые при действии на приемник вызывают отклонение измеряющего прибора того же порядка, что и самопроизвольное среднее смещение нулевой точки в отсутствие излучения.

Гальванометр. В современных установках, использующих электронные усилители, болометр и термоэлемент связываются с самописцем, который регистрирует фототоки, возбуждаемые излучением. Прежде для этой цели использовали исключительно гальванометр, который должен был обладать следующими исключаящими друг друга качествами: 1) весьма высокой чувствительностью, 2) низким сопротивлением (близким к сопро-

тивлению болметра или термоэлемента), 3) коротким или сравнительно коротким периодом.

Можно пользоваться тремя типами гальванометров: гальванометром с подвижным магнитом, струнным гальванометром и гальванометром с подвижной рамкой. Первый тип позволяет достичь весьма высокой чувствительности (10^{-11} а/мм по шкале, расположенной в 1 м от прибора, при внутреннем сопротивлении в несколько ом). Старая кельвиновская модель гальванометра этого типа была впоследствии усовершенствована рядом авторов. К концу истекшего столетия «панцирный гальванометр» получил всеобщее признание. Гальванометр Пашена благодаря работам Аббота (1903), Перфекта (1924) и многих других был доведен до редкой степени совершенства. Однако приборы этого типа подвержены всевозможным видам возмущений, например в результате сотрясений, оказывающих значительное влияние на подвижную часть, вес которой иногда не превышает нескольких миллиграммов, а также под действием блуждающих магнитных полей городских лабораторий. От сотрясений довольно легко избавиться при помощи соответствующих подвесок, однако крайне трудно избежать второго вида помех даже при помощи точно рассчитанных и хорошо пригнанных экранов. Поэтому высокая чувствительность гальванометров с подвижным магнитом является скорее кажущейся, если не считать отдельных случаев их применения в особых условиях.

Струнные гальванометры обычно обладают слишком высоким сопротивлением, чтобы их можно было использовать в инфракрасной спектроскопии. Однако следует указать на попытку Перфекта [29] придать этому типу гальванометра чувствительность к низким напряжениям. С этой целью посеребренная стеклянная или кварцевая нить, находящаяся в зазоре между полюсными наконечниками, была заменена весьма тонкой золотой лентой. Этим способом удалось понизить сопротивление прибора до нескольких ом и достигнуть чувствительности около $7,2 \cdot 10^{-8}$ в на деление шкалы. Подобные модели обладают большой скоростью ответа и практически нечувствительны к магнитным возмущениям.

Старый тип гальванометра Дебре — д'Арсонваля был значительно улучшен следующими путями: а) созданием строго радиальных интенсивных магнитных полей; б) максимальным использованием сопротивления в пределах данной рамки (например, подводом тока не по нити-подвеске, а по весьма тонким золотым полоскам); в) правильным выбором размеров рамки и вращающего момента нити-подвески.

Чувствительность гальванометров с подвижной рамкой не превосходит $3,6 \cdot 10^{-8}$ в/мм или $12 \cdot 10^{-10}$ а/мм при расстоянии до шкалы 1 м, внутреннем сопротивлении 15 ом, периоде колебания 7 сек. и сопротивлении внешней цепи 15 ом (гальванометр Цернике).

Чувствительность этих гальванометров в 5—10 раз меньше чувствительности приборов с подвижным магнитом. Приборы того же типа, изготавливаемые в США (фирмой Лидс и Нортрун и другими), имеют чувствительность того же порядка. Тем не менее, гальванометры этого типа являются практически наиболее распространенными моделями, применяющимися почти во всех лабораториях.

При работе с гальванометрами рекомендуется соблюдать некоторые меры предосторожности: помещать прибор под непроницаемый колокол (при нормальном давлении или эвакуированный), чтобы избежать влияния колебаний давления и температуры; экранировать провода, соединяющие гальванометр с приемником — термоэлементом или болометром, чтобы исключить возмущения под действием токов высокой частоты; окружить клеммы гальванометра ватой; термоизолировать провода между гальванометром и приемником; расположить оба этих провода возможно ближе друг к другу, и т. п.

В этих условиях стабильность гальванометров с подвижной рамкой достаточно велика, чтобы можно было воспользоваться устройствами, повышающими точность отсчетов или усиливающими отклонения. Можно, например, наблюдать повороты зеркала через микроскоп или компенсировать их при помощи плоскопараллельной стеклянной пластинки, которую поворачивают на малые углы, или, наконец, наблюдать смещение интерференционных полос. Другой метод, дающий превосходные результаты, состоит в отсчете положения светового зайчика на шкале, расположенной в 5, 10 или даже 15 м от гальванометра. Понятно, что такой способ не увеличивает собственную чувствительность прибора, но часто легче заметить отклонение в 1 мм на расстоянии 10 м, чем отклонение в 0,1 мм на расстоянии 1 м. Одновременно облегчается интерпретация показаний и обнаружение случайных возмущений.

Опишем некоторые системы, служащие для увеличения отклонения светового зайчика. В одной из таких систем приемник присоединен к первому, весьма устойчивому гальванометру, зеркало которого освещается ярким источником света (для этой цели хорошо подходит низковольтная автомобильная лампа, работающая с небольшим перекалом). Луч света от зеркала первого гальванометра падает на термоэлемент, состоящий из двух горизонтальных спаев, разделенных промежутком в несколько миллиметров. Если световой зайчик падает точно посередине между ними, то второй гальванометр, включенный в цепь термоэлемента, не покажет никакого отклонения. Напротив, весьма малые смещения светового зайчика первого гальванометра будут усилены вторым гальванометром (термореле Молля). Вместо такого термореле можно с успехом применить фотоэлемент, перед кото-

рым помещают, например, V-образную щель. Луч света от зеркала первого гальванометра освещает поверхность фотоэлемента с различной интенсивностью в зависимости от того, на какую часть V-образной щели уводит световой зайчик ток, возникающий в термоэлементе или болометре. Возникающий в цепи фотоэлемента переменный ток может быть усилен электронными лампами (понятно, что форма помещаемой перед фотоэлементом щели зависит от используемой оптической системы).

Описанные выше схемы требуют абсолютно постоянной освещенности зеркала первого гальванометра. Этот недостаток устранен в следующей дифференциальной схеме. Световой пучок, отраженный зеркалом первого гальванометра, делят на два пучка, каждый из которых сходится на отдельном фотоэлементе или на одном фотоэлементе, разделенном на две независимых половины. Их электрическая цепь собирается таким образом, чтобы при равенстве интенсивностей обоих пучков, соответствующем нулевому положению первого гальванометра, во втором гальванометре ток не возникал. При отклонении первого гальванометра один из пучков становится интенсивнее другого, освещенность соответствующего фотоэлемента увеличивается, и второй гальванометр отклоняется.

В другой схеме при отклонении первого гальванометра открывается фотоэлемент, который дает ток, соответствующий меняющейся освещенности. Часть тока подводится ко второму гальванометру, а другая часть — к первому гальванометру. Такой вид обратной связи дает значительное увеличение чувствительности, правда, в ущерб точности измерения. Напротив, в самокомпенсирующихся усилителях достигается высокая точность, хотя чувствительность иногда оставляет желать лучшего. В этой схеме применяют один гальванометр, который в нулевом положении одинаково освещает два фотоэлемента. Последние дают при этом нулевой ток. Когда зеркальце гальванометра поворачивается, часть возбуждаемого тока подводится к гальванометру, который останавливается, когда напряжение на его клеммах становится равным нулю.

В обоих случаях данные конструкторов о достигаемом в установке коэффициенте усиления не вполне соответствуют действительности. В самом деле, для получения в схеме с двумя гальванометрами достаточной стабильности в качестве первого гальванометра обычно пользуются несколько менее чувствительным прибором, чем для прямых отсчетов. Следовательно, прежде всего приходится уменьшать нормальное отклонение гальванометра. Очевидно, усиление оценивается несколько произвольно, когда исходят из отклонения первого гальванометра вместо того, чтобы вычислять его, исходя из нормальной модели прибора, которая применялась бы в схеме без усиления. Последнее лимитируется

броуновским движением рамки первого гальванометра. Обычно принимают, что отклонения, вызываемые этим движением, допустимы, если они не превосходят 1% измеряемых отклонений. По этой причине коэффициент усиления выше 200 достигается лишь с большим трудом.

В настоящее время нет никаких прямых мер борьбы с броуновским движением прибора, однако можно попытаться несколько ослабить вредное влияние этого фактора. Вопрос о предельном усилении отклонений гальванометра рассматривался с теоретической точки зрения различными авторами. По-видимому, первой теоретической работой в этой области мы обязаны Айсингу. Позже Цернике пришел к выводу, что этот предел не зависит от метода измерения и определяется случайными флуктуациями тока. Он показал, например, что в гальванометрах с подвижным магнитом флуктуации нулевой точки, совершенно необъяснимые, например, по Лэнглю и Абботу, обусловлены превышением допустимого предела усиления (приблизительно в 20 раз для модели, использованной последним автором). Цернике пытался найти методы расчета, которые позволили бы путем комбинации наблюдений уменьшить погрешности, вызываемые броуновским движением в случае периодических и аperiodических гальванометров, а также для случая большого и малого числа отсчетов и комбинированных отсчетов по методу отклонения и по методу компенсации. Черни показал, что два наименее благоприятных случая имеют место для гальванометров с весьма сильным или весьма слабым демпфированием (успокоением). В более поздней работе Айсинг дал следующие практические указания для достижения максимальной чувствительности:

1) При заданных сопротивлении и времени достижения равновесия гальванометра следует выбрать такое демпфирование, чтобы кажущееся среднее колебание тока было близко к минимальной величине.

2) Пользуясь каким-либо из существующих способов (оптическим или другим), следует добиться достаточно большого отклонения гальванометра, чтобы среднее отклонение \bar{x} , вызываемое броуновским движением, соответствовало регистрируемой доле одного деления шкалы (например 1/10 или 1/15).

3) Возмущения, вызываемые внешними колебаниями или блуждающими магнитными полями, должны вызывать случайные отклонения нулевой точки, в среднем меньшие \bar{x} .

Выше были описаны приемы получения наиболее правильных результатов из измерений, выполненных обычными методами в оптимальных экспериментальных условиях. С целью прямого уменьшения влияния броуновского движения была предложена резонансная система, в которой пучок инфракрасного излучения, падающий на термоэлемент или болометр, прерывается с периодом,

в точности равным периоду гальванометра. При правильном выборе типа гальванометра может быть достигнута чувствительность, в 20 раз большая, чем у системы с постоянным отклонением. Кроме того, существуют методы усиления при помощи термоэлементов и фотоэлементов, аналогичные описанным выше. Как и во всех других случаях, периодическое прерывание падающего излучения позволяет избежать возмущений, воздействующих на приемник в результате постоянных изменений, например изменений температуры в лаборатории. Спектрограмма, полученная при помощи

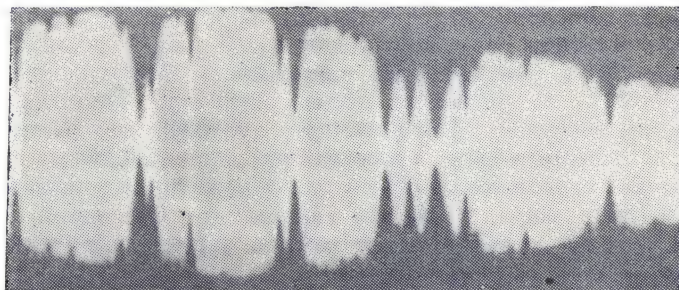


Рис. 63. Запись спектра паров тяжелой воды в области от 31 до 38 μ , полученная при помощи резонансного устройства и спектрометра с дифракционной решеткой (24 штриха/мм) [30].

резонансной схемы, имеет вид заштрихованной поверхности, почти симметричной относительно нулевой линии гальванометра (рис. 63). Каждая зазубрина этой поверхности соответствует спектральной линии или полосе поглощения. Эффективность резонансной системы подвергалась сомнению со стороны некоторых авторов, однако практические результаты, полученные, например, при изучении тонкой структуры инфракрасных полос и чисто вращательного спектра, где энергия очень мала, указывают на ценность этого метода.

Вплоть до последних лет применение электронных ламп для прямого усиления постоянного тока, даваемого термоэлементами и болометрами, приводило лишь к обманчивым результатам. Это объясняется главным образом низким сопротивлением этих тепловых индикаторов и искажениями, вносимыми усиленной схемой.

В настоящее время, как уже было указано выше, благодаря увеличению скорости ответа приемников стало возможным модулирование (прерывание) излучения, падающего на термоэлемент или болометр. Другое решение вопроса, недавно предложенное в США, заключается в превращении постоянного тока от прием-

ника в переменный ток. Большие трудности были связаны с конструированием вращающегося контакта, который прерывал бы постоянный ток через одинаковые и строго воспроизводимые промежутки времени и не возбуждал бы при этом паразитных э. д. с. (например, термоэлектрических), которые могут быть равны и даже превысить измеряемую э. д. с. Преимущество такого устройства заключается в возможности модулировать ток со значительно более высокой частотой, чем в случае периодического прерывания самого излучения (75 гц в системе Листона, Куинна, Сарджанта и Скотта, 1946 г.).

В обоих способах модулирования электронные лампы легко позволяют усилить измеряемый ток в 10^6 раз. Ресс, изучавший этот вопрос [31], указывает на возможность обнаружения напряжений в 10^{-10} в без помех от шума усилителя. Поэтому вместо высокочувствительных гальванометров с медленным ответом и неудобных в работе можно использовать либо самописец с пером, либо обычный короткопериодный гальванометр (например, с периодом 0,1—0,2 сек.). Ниже мы увидим, как благодаря большой скорости ответа гальванометра можно зарегистрировать спектр на экране катодного осциллографа.

Другое, недавно введенное в практику усовершенствование относится к соединениям, связывающим термоэлемент или болометр с остальной частью установки. Вплоть до последнего времени для этой цели обычно применяли хорошо изолированные и экранированные провода без нарушения цельности. Все известные системы выключателей и соединений давали меняющиеся паразитные э. д. с. Недавно были разработаны металлические сплавки, полностью устраняющие эти затруднения и позволяющие подключать термоэлементы или болометры при помощи специальных штепсельных соединений (участвующих в экранировании цепи).

Микрорадиометр. Этот индикатор представляет собой комбинацию термоэлемента и гальванометра. Термоэлектрический спай является частью рамки гальванометра типа Дебре — д'Арсонваля с небольшим числом витков. Под действием излучения в спай возбуждается термоэлектрический ток, который, проходя по рамке, заставляет ее поворачиваться на углы, пропорциональные интенсивности падающего излучения.

Чувствительность этого индикатора сильно зависит от тщательности его изготовления: разумного выбора металлов термопары, например (Bi 95%, Sn 5%)—(Bi 97%, Si 3%), и удаления всяких следов магнитных веществ из материалов, служащих для изготовления рамки. Установлено, что нет никакого смысла увеличивать число спаев. Что касается помещения в вакуум, то оно лишь слегка увеличивает чувствительность и связано с такими экспериментальными трудностями, которые едва ли могут быть

оправданы. (Фактически, мы имеем случай термоэлемента и гальванометра, обладающих низким суммарным сопротивлением, что заставляет применять короткие и толстые проволоки.)

Устройство рамки микрорадиометра аналогично устройству высокочувствительного гальванометра с низким сопротивлением и довольно большой скоростью ответа: рамка небольшой ширины, состоящая из небольшого числа витков проволоки, совершенно лишенная магнитных свойств, сильные магниты с маленьким зазором, подвеска со слабым закручиванием.

Первые микрорадиометры давали отклонение около 26 *мм* при освещении источником в 1 свечу, находящимся на расстоянии 1 *м* и расстоянии до шкалы в 1 *м*, тогда как последние модели дают в тех же условиях отклонение в 500 *мм*.

В связи с различными трудностями, связанными с применением микрорадиометра, его редко используют в современных лабораториях. Эти трудности обусловлены следующими свойствами прибора: хрупкостью подвески, сложностью регулировки подвижной системы, чувствительностью к вибрациям, а также к изменениям температуры и давления и, особенно, весьма небольшой скоростью ответа (прибор требует не менее полуминуты на одно измерение). Несмотря на эти недостатки, высокая чувствительность микрорадиометра говорит о целесообразности его использования в инфракрасной спектроскопии.

Радиометр. В принципе радиометр состоит из тонких крылышек, изготовленных из слюды или платины или платинированной слюды, зачерненных с одной стороны, укрепленных на плечах короткого рычага и подвешенных в вакуированном сосуде. (Некоторые авторы сильно упростили эту подвижную систему, заменив ее кварцевой нитью длиной 8—10 *см*.)

Когда измеряемое излучение падает на одно из крылышек, подвижная часть поворачивается на угол, пропорциональный падающей энергии. Обычно крылышки поворачиваются зачерненной поверхностью вперед. Однако, поскольку конструкции крылышек бывают весьма разнообразны, совместное действие давления и чернения еще плохо известно, и поэтому иногда можно наблюдать вращение незачерненной стороной вперед.

Чувствительность радиометра зависит от размера крылышек (их веса), расстояния от них до окошка, пропускающего излучение, свойств нити-подвески, природы и давления газа, наполняющего сосуд. Наиболее важным фактором является давление газа. Оно должно быть довольно низким, чтобы свободный пробег молекул был достаточно велик. Для каждого прибора существует оптимальное давление.

В настоящее время радиометр применяется в инфракрасной спектроскопии еще реже, чем микрорадиометр. Он отличается небольшой скоростью ответа, его сложно переносить с места

на место ввиду большой чувствительности подвижной системы и, что самое главное, излучение попадает на прибор только после прохождения через окошко, так как радиометр должен находиться в более или менее сильно откачанном сосуде. Известно, что не всегда возможно найти подходящий материал (обладающий вакуумной плотностью и достаточно прозрачный в исследуемой области), из которого удобно вырезать окошко. Напомним, что Никольс и Тир воспользовались радиометром специальной конструкции, чтобы осуществить непрерывный переход от инфракрасных к собственно электромагнитным волнам. Очевидно, это является важным аргументом в пользу ценности описанного прибора.

Сравнение четырех описанных выше приборов. а) Болометр и термоэлемент нуждаются в дополнительном гальванометре, однако обладают тем преимуществом, что последний может быть защищен от влияния вибраций и всякого рода возмущений, тогда как микрорадиометр и радиометр должны монтироваться непосредственно в спектрометре, что часто бывает весьма затруднительно.

Ввиду наличия в болометре компенсирующих сопротивлений и необходимости поддерживать одну из ветвей моста при строго постоянной температуре он легче может дать ошибочные показания, чем термоэлемент. Для быстрых измерений, как было сказано выше, существуют специальные модели болометров и термоэлементов, в которых равновесие достигается за короткое время, иногда значительно меньшее 0,1 сек. Мы имеем в виду, разумеется (особенно в случае термоэлементов), новейшие конструкции, так как в более старых имеют место задержки в передаче тепла путем теплопроводности в результате сложности электрических цепей. Разность температур болометра и окружающей среды выше, чем у термоэлемента, что является одной из причин более быстрого установления теплового равновесия этого индикатора. Помещение в вакуум увеличивает инерцию термоэлементов. Обладая повышенной чувствительностью, радиометр и микрорадиометр требуют большой затраты времени на измерения, как это было указано выше.

б) Конструирование перечисленных индикаторов и выбор материалов для их изготовления служили предметом весьма многочисленных исследований. Любопытно, что максимальная чувствительность всех четырех приборов (с применением наиболее совершенных дополнительных приспособлений) примерно одинакова, хотя в одном случае она зависит от изменения сопротивления с температурой, в другом — от термо-э. д. с. двух металлов, а в третьем — от кинетического эффекта в массе газа. Описанные выше типы термоэлементов легко позволяют измерять энергии около $2 \cdot 10^{-9}$ *вт*. Согласно Картрайту, вакуумный термоэлемент обладает большей чувствительностью, чем радиометр и микрорадиометр в воздухе (при наилучшем конструктивном оформлении всех

этих приборов), однако практически вакуумный термоэлемент, вакуумный микрорадиометр и вакуумный болометр обладают одинаковыми чувствительностями. Впрочем, весьма трудно сравнивать различные приборы, основываясь на данных самих конструкторов. Если речь идет о приборе с очень маленькой воспринимающей поверхностью (например термостолбик для астрофизических измерений), то чувствительность относят к 1 мм^2 этой поверхности; в случае термоэлемента с большим внутренним сопротивлением чувствительность оценивают по э. д. с. (в микровольтах), возбуждаемой излучением данной интенсивности, а в случае малого внутреннего сопротивления — числом микроампер, отнесенным к данной интенсивности. Нельзя упускать из виду необходимость получения такого отклонения прибора, которое превосходило бы колебания его нулевой точки, каковы бы ни были вызывающие их причины. Именно по этому признаку следовало бы определять полезную чувствительность этих приемников.

в) В конечном счете, ввиду отсутствия надежных критериев для сравнения и ввиду крайне разнообразных применений «тепловых индикаторов» мы считаем бесполезным рассматривать несравнимые между собой значения чувствительности, приведенные в различных работах.

Данные по этому вопросу собраны в нескольких работах, в частности в статьях Кобленца [32], Картрайта [33], и Тизинга [34]. В работе Розенталя [35] можно найти список основных типов термоэлементов, болометров и т. д., имеющих в продаже.

В небольшой заметке, посвященной этому вопросу, Хэвенс (1946 г.) показал, что для всех «тепловых» индикаторов (термоэлемент, болометр и т. д.) минимальное регистрируемое количество энергии u , действующее в течение времени t на поверхность в 1 мм^2 , определяется выражением $(ut)_{\min} = 3 \cdot 10^{-12} \text{ джоулей}$.

Теперь можно задать вопрос, может ли быть повышена достигнутая в настоящее время чувствительность. Если говорить о повышении чувствительности более чем в 10 раз, то на этот вопрос следует ответить отрицательно. Если с гальванометром соединен болометр и термоэлемент, то дополнительное усиление делает заметным, например, броуновское движение подвижной рамки. Это является естественным пределом повышения чувствительности, накладываемым флуктуациями термодинамического происхождения, против которых в настоящее время нет никаких эффективных мер борьбы. Для случая термоэлемента или микрорадиометра был произведен остроумный расчет, в котором эти приборы рассматриваются как тепловая машина, работающая при разности температур ΔT между нагревателем и холодильником, равной $10^{-7} - 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$. Исходя из среднего значения $\Delta T = 3 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}$, при $T = 300^\circ \text{K}$ находим из второго начала термодинамики, что

максимальный к. п. д. прибора равен

$$\eta = \frac{E_m}{E_s} = \frac{\Delta T}{T} = 10^{-9},$$

где E_m — энергия, использованная при измерении, а E_s — полное количество энергии¹⁾.

Учитывая необратимые превращения энергии (закручивание нити гальванометра и др.), этот предельный к. п. д. следует уменьшить примерно до 10^{-10} . Эта крайне малая величина показывает, что в общем *при существующих принципах конструирования тепловых индикаторов едва ли можно надеяться на заметное повышение чувствительности.*

С другой стороны, вычисление показывает, что в отсутствие броуновского движения минимальное количество энергии G , которое может быть измерено прибором, составляет около $2 \cdot 10^{-14}$ эрг при нормальной температуре. Полагая $E_s = Gf$, находим, что тепловой индикатор способен обнаружить энергию

$$E_s = \frac{E_m}{\eta} \quad \text{или} \quad E_s = \frac{Gf}{\eta} = \frac{2 \cdot 10^{-14} f}{10^{-10}}.$$

Отсюда следует, что если прибор достигает равновесия за 10 сек., то при коэффициенте f , равном 100, минимальная измеряемая мощность имеет величину порядка $2 \cdot 10^{-3}$ эрг/сек (Розенталь).

Были сделаны также попытки прибегнуть к другим способам обнаружения лучистой энергии. Одним из первых приборов, основанных на использовании теплового действия инфракрасных лучей, является старинный воздушный термометр. Опишем кратко четыре приспособления, имеющих своей целью превратить этот термометр в прибор высокой чувствительности.

а) Капиллярная трубка длиной 10—15 мм оканчивается на обоих концах маленькими шариками из зачерненного стекла с радиусом около 1,5 мм, наполненными воздухом или газом. В капилляре находится ртутный столбик длиной около 10 мм. Вся система уравновешена в горизонтальном положении на горизонтально натянутой кварцевой нити. Когда излучение падает на один из шариков, газ расширяется, вызывая перемещение ртутного столбика и нарушение равновесия системы. Указатель, связанный с системой, позволяет измерять весьма малые наклоны. К сожалению, достигаемая на практике чувствительность значительно ниже теоретически ожидаемой, так как ртутный столбик прилипает к стеклянной трубке [29].

б) Повышение температуры газа определяют путем измерения его диэлектрической проницаемости. Известно, что это измерение может быть выполнено с весьма большой точностью при помощи электронных усилителей.

¹⁾ То есть вся лучистая энергия, поглощенная прибором. (Прим. перев.)

в) Через окошко, не поглощающее измеряемого излучения, пропускают излучение в газонепроницаемую камеру, закрытую мембраной, составляющей часть конденсатора. В камере находится вещество (например сердцевина растения), выделяющее воздух при слабом нагревании. Падающее излучение, которое прерывают несколько раз в секунду, вызывает соответствующие колебания давления в газовой камере, которые в свою очередь вызывают колебания емкости конденсатора, превращаемые в переменный ток. Эта система аналогична системе «Uras» (см. стр. 382) [36].

г) Измеряемое излучение падает на тонкую поглощающую мембрану и повышает ее температуру. Эта мембрана образует одну из стенок маленькой газовой камеры, вторая стенка которой также образована мембраной. Газ, нагреваемый первой мембраной, расширяется и давит на вторую мембрану, в которой имеется маленькое пронизываемое для газа отверстие, благодаря которому она может возвращаться в положение равновесия. Прогиб мембраны можно измерять либо интерференционным методом, либо путем описанного выше изменения емкости конденсатора, частью которого является мембрана, либо, наконец, при помощи устройства из фотоэлемента и сетки. В подобном пневматическом индикаторе с газовой камерой, наполненной гелием под давлением 20 мм рт. ст., время ответа составляет 0,0034 сек., а чувствительность достигает 0,01 *мквт*, если индикатор работает в схеме с резонансным усилителем и источником, модулируемым с частотой 140 *гц* [37].

Обычно приборы, основанные на тепловом расширении твердых тел под действием падающего излучения, обладают весьма низкой чувствительностью. Отметим, однако, интересную конструкцию Вейнгера. Этот автор использует весьма тонкую кварцевую пластинку, полученную растрескиванием маленьких полых шариков в пламени паяльной горелки (толщина 1—2 μ , ширина 0,1 мм, длина 2—3 см). Методом испарения в вакууме пластинку покрывают с одной стороны пленкой висмута. Благодаря большому различию между коэффициентами расширения кварца и висмута эта пластинка, находящаяся в эвакуированном сосуде, изгибается под действием падающего излучения, и ее перемещение можно измерить при помощи микроскопа. Весьма важно, чтобы края пластинки были абсолютно прямыми. Чувствительность индикатора зависит от положения облучаемой зоны пластинки.

Для случая металлического приемника толщиной 0,001 мм и поверхностью 1 мм², действие которого основано на тепловом расширении, Картрайт вычислил теоретическую границу чувствительности, определяемую броуновским движением (вычисление проводилось для алюминия, золота, меди, никеля и стали). Расчет показал, что такой индикатор способен отмечать изменения температуры около $3,5 \cdot 10^{-5}^{\circ}\text{C}$ или количества тепла, близкие к $5 \cdot 10^{-11}$ *кал/сек*, если время, в течение которого может быть

достигнуто 99% максимального отклонения прибора, лежит между 2 и 3,6 сек. В этом расчете предполагалось, что тепло теряется только в результате лучеиспускания, но не путем теплопроводности, поэтому фактическая чувствительность должна быть ниже вычисленной. Следовательно, приемник, состоящий из тонкой биметаллической пластинки, не позволяет производить точных радиометрических измерений.

В *кампометре* Аббота также использованы две помещенные одна за другой биметаллические пластинки, изготовленные из ленты шириной 0,8 мм и толщиной 0,008 мм, которая свернута в две маленькие спирали диаметром 0,7 мм. Направления навивки обеих спиралей противоположны. Эти биметаллические пластинки являются частью подвижной системы весом 4 мг, подвешенной на тонкой кварцевой нити между полюсами электромагнитов и напоминающей подвижную часть гальванометра с подвижным магнитом. На двух концах подвижной части расположены маленькие магниты, приклеенные параллельно друг другу к маленькой стеклянной палочке. Обе группы магнитов связаны с двумя биметаллическими пластинками. При освещении одной из этих пластинок спирали, которые вначале были параллельны, стремятся установиться под углом 90° одна к другой. Вращение, как обычно, наблюдают по методу Поггендорфа.

По-видимому, ни один из этих приборов не находит практического применения, однако мы хотим обратить внимание на пневматический приемник, который, по нашему мнению, может быть полезен для текущей работы.

Чернение приемников. Этот вопрос весьма важен, так как здесь имеет значение и величина поглощения измеряемого излучения «черным слоем», нанесенным на приемник, и его избирательность. Если бы материал приемника был абсолютно «черным», то он не отражал бы никаких лучей. Опыт показывает, что отражательная способность правильно возрастает с длиной волны. Отражательная способность слоя сажи, осажденного из пламени камфары, составляет 1,30% для $\lambda=0,95 \mu$ и 5,7% для $\lambda=24 \mu$. Отражательная способность электролитически осажденной платиновой черни растет приблизительно от 1% для $0,95 \mu$ (в зависимости от толщины) до 3 или 7,5% для 24μ . Аналогичные выводы были сделаны из опытов со слоями платиновой черни, для которых наилучшие кривые получаются при электролитическом методе осаждения (отражательная способность для 24μ составляет около 4% против 8—12% для слоев, нанесенных краской). Таким образом, сажа и платиновая чернь пригодны для измерений в коротковолновой инфракрасной области, но для работы в более длинноволновой части спектра их следует заменить смесью пламенной сажи и платиновой черни или смесью ламповой сажи с силикатом натрия, который, как и все силикаты, сильно поглощает в далекой инфракрасной

области. Эти данные показывают, что так называемые «неизбирательные» приемники могут, тем не менее, обладать известной избирательностью, зависящей от способа чернения приемника. С другой стороны, когда речь идет не об относительных, а об абсолютных измерениях интенсивности излучения, то эти же приемники обычно дают слишком низкие показания, так как они не поглощают всей падающей на них энергии.

Другой способ чернения, предложенный Пфундом [38], состоит в покрытии поверхности тонким слоем металла методом испарения в вакууме при давлении около 1 мм рт. ст. При таком способе образуется слой, который обычно не отражает падающего излучения, но имеет серый и даже черный цвет в наиболее неблагоприятном случае. Методом испарения можно получить металлические черни золота, серебра, меди, цинка, кадмия, селена и теллура. Согласно Эйкену, Картеру и Филлипсу (1946 г.), удовлетворительный слой золотой черни может быть получен испарением золота при давлении 2 мм рт. ст.; при 15 мм рт. ст. слой не пристает к подложке, а выше 1 см образуется хорошо отражающая поверхность. Эти же авторы показали, что электрическое сопротивление слоев золотой черни сильно изменялось в зависимости от давления, при котором производилось испарение. Они особенно рекомендуют чернь из сплава четырех частей олова с одной частью сурьмы, полученную испарением при давлении в 0,2—1 мм рт. ст. На рис. 64 показаны кривые пропускания слоев, полученных по методу испарения; их толщина подобрана таким образом, чтобы пропускание начиналось в одной точке спектра.

Выше мы ставили своей задачей достижение возможно более полного и постоянного поглощения в определенной инфракрасной области. Развитие техники измерения инфракрасных лучей выдвинуло две новые задачи: максимальное уменьшение теплоемкости чернящих слоев (для увеличения скорости ответа приемника) и уменьшение поглощательной способности в частях спектра, лежащих вне исследуемой области.

Что касается последнего требования, то приемникам типа термoelementa, болометра и т. п. можно сообщить избирательность, покрывая их не любой чернью, а тонким слоем вещества, обладающего избирательным поглощением. Например, хлористый натрий,

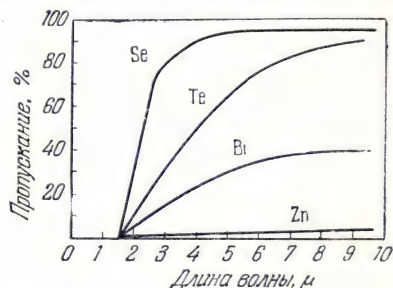


Рис. 64. Кривые пропускания тонких пленок различных металлов, полученных испарением в высоком вакууме [38].

напыленный методом испарения на крылышко радиометра, сообщает последнему чувствительность только к излучениям в области между 30 и 90 μ , которые поглощает сам слой соли. Покрывая этот слой при помощи того же метода осадком треххлористого таллия, получают болометр, чувствительный ко всему интервалу 30—135 μ , исключая более короткие волны. Этот результат имеет весьма большое практическое значение. Действительно, как мы увидим ниже, энергия излучения в близкой инфракрасной области настолько превосходит энергию излучения с длинами волн, большими 20 μ , что небольшая доля коротковолнового излучения, рассеянная в спектрометре или зеркалами, может обладать такой же или даже большей энергией, чем измеряемое длинноволновое излучение. Этот вопрос тесно связан с потерями на излучение, которые происходят главным образом в области между 5 и 20 μ и могут быть значительно уменьшены в случае приемников для весьма близкой или весьма далекой инфракрасной области.

Один сравнительно новый способ уменьшения теплоемкости приемников состоит в их «чернении» при помощи блестящих слоев металла. С увеличением толщины металлического слоя его пропускание уменьшается одновременно с увеличением отражательной способности, так что существует оптимальная толщина, при которой коэффициент поглощения достигает 50%. Для хорошо проводящих металлов эта толщина соответствует слоям, прозрачным в видимом свете, а для более плохих проводников — непрозрачным слоям. Можно теоретически показать, что коэффициент поглощения не зависит от длины волны. Таким путем можно получить весьма тонкие поглощающие слои, обладающие свойством «серого тела» во всем спектре.

ОБНАРУЖЕНИЕ ИНФРАКРАСНЫХ ЛУЧЕЙ МЕТОДОМ ИСПАРЕНИЯ

Обнаружение инфракрасных лучей методом испарения является наилучшим способом демонстрации их теплового действия. Уже в 1840 г. Гершель, сын знаменитого исследователя инфракрасной области, получал инфракрасный спектр Солнца на зачерненной и смоченной спиртом фильтровальной бумаге. В местах максимальной интенсивности излучения наблюдалось быстрое испарение спирта, тогда как в местах минимальной интенсивности бумага оставалась влажной. Добавляя к спирту краситель, Гершель сумел даже получить устойчивое изображение солнечного спектра.

Такой способ непосредственного использования теплового действия инфракрасных лучей был недавно исследован несколькими авторами [39]. В принципе соответствующие приборы устроены следующим образом. Тонкая пленка, например из цапонового лака, с одной стороны зачернена или покрыта очень тонким слоем металлической черни, а с другой стороны на нее нанесен тонкий

слой летучего вещества, например нафталина, камфары, парафинового масла и т. п. Инфракрасный спектр проецируют на зачерненную часть, которая различно нагревается в различных местах в соответствии с интенсивностью падающего излучения, что вызывает испарение вещества с другой стороны пленки. Если детектором служит твердое вещество, то линии, соответствующие максимумам интенсивности в спектре, располагаются в местах большего или меньшего улетучивания вещества. В случае масляной пленки положение линий определяется по цветам тонких пластинок, которые изменяются с толщиной пленки. Этим способом можно оценить разность толщин, равную всего 0,01 μ . Отметим, что если бы исследуемое излучение падало не на поглощающую сторону, а на сторону, покрытую летучим веществом, то можно было бы зарегистрировать спектр поглощения последнего.

Для получения хороших результатов необходимо прежде всего, чтобы теплоемкость мембраны и испаряемого слоя была весьма мала. В настоящее время изготовляют превосходные мембраны толщиной всего 0,01 μ . Кроме того, весь прибор помещают в сосуд с давлением, близким к давлению пара испаряемого вещества. Понятно, что в таких условиях тепловое излучение оказывает наибольшее действие. Испаряемая жидкость должна давать равномерный весьма тонкий слой и не собираться в маленькие капельки, обладать давлением пара порядка 10^{-2} мм рт. ст., не действовать химически на мембрану и другие части прибора и не испаряться слишком быстро. Многочисленные опыты показали, что наибольшая чувствительность (примерно в 50 раз большая, чем в случае нафталина) достигается при использовании довольно ограниченной группы парафиновых масел, обладающих показателем преломления $n_D^{20} \approx 1,4655$. Для этой цели непригодны смеси жидкостей, обладающих различными давлениями пара.

Наконец, систематические исследования были посвящены нахождению оптимальных условий чернения мембраны. Целью этих работ являлось не только достижение эффективного поглощения инфракрасного излучения, но и создание возможно более тонкого черного слоя, который мог бы передать резкое изображение на другую сторону мембраны, покрытую испаряющимся веществом. В связи с этим пришлось отказаться от висмутовой черни, слишком «прозрачной» в близкой инфракрасной области, если только не пользоваться достаточно толстыми слоями. При чернении сажей трудно получить достаточно равномерный по толщине слой. Хорошие результаты дают серые, черные или блестящие металлические пленки, полученные испарением металлов в вакууме.

Метод испарения, так же как и фотографический метод, обладает по сравнению с другими «тепловыми» методами обнаружения инфракрасных лучей тем преимуществом, что дает возможность аккумулировать действие излучения. На практике

продолжительность облучения (выдержка) имеет определенные границы. В случае твердых веществ она лимитируется самопроизвольной рекристаллизацией чувствительного слоя: мелкие кристаллы обладают более высоким давлением пара, чем крупные, и поэтому испаряются при одновременном росте крупных. «Высокочувствительные» жидкие пленки испаряются самопроизвольно даже без облучения. Максимальная длина волны, которую в настоящее время удалось зарегистрировать по методу испарения, равна около $10\text{ }\mu$. Не существует никаких теоретических ограничений для расширения применимости этого метода на остальную часть спектра, однако изготовление соответствующих чувствительных слоев связано с некоторыми трудностями. К сожалению, исследователи, в настоящее время прибегающие к методу испарения, находятся в невыгодном положении первых любителей фотографии, вынужденных собственноручно изготавливать светочувствительные слои. Однако нет ничего невероятного в предположении, что эта трудность будет преодолена, например, путем создания специальной фотографической камеры с соответствующим достаточно низким давлением, в которой почти автоматически будет проводиться весь цикл процессов: изготовление чувствительной мембраны, съемка, репродукция полученной картины на обычной фотопластинке, удаление частично испарившегося слоя, приготовление нового летучего слоя и т. д. В области около $1\text{--}1,05\text{ }\mu$ метод испарения и фотографический метод требуют примерно одинаковых выдержек для получения близких по резкости изображений, а в более далекой части спектра, где еще применимы оба метода ($1,3\text{ }\mu$), выдержка при методе испарения значительно короче. В приведенной ниже табл. 2 даны результаты, полученные при различных выдержках при съемке на пластинках «Агфа 1050» и по методу испарения (пленка парафинового масла). В обоих случаях использованы одинаковые светофильтры.

Чувствительность метода испарения близка к чувствительности описанных выше неизбирательных приемников. По скорости ответа этот метод превосходит термоэлементы (если исключить последние модели).

Укажем также, что разрешающая способность, достигаемая в методе испарения, не уступает ее значению для обычных фотоматериалов. Черни показал, что метод испарения позволяет разрешить на чувствительной мембране спектральные линии, отстоящие всего на $70\text{ }\mu$ одна от другой. Если мембрана зачернена тонким слоем блестящего металла, то его высокая теплопроводность уменьшает резкость изображения и разрешающую способность. Путем тщательной работы удалось разрешить вращательные линии в полосе HCl при $3,46\text{ }\mu$, отстоящие друг от друга всего на $0,03\text{ }\mu$, а также более 25 линий тонкой структуры в полосе поглощения паров воды при $6,3\text{ }\mu$, и т. д. Используя только действие

Таблица 2

Пластины «Атфа»		
λ, μ	Выдержка, сек.	Качество изображения
0,9	1/25	Слабое, но видимое изображение
0,9	1/5	Резкое изображение
0,9	1/2	Почти максимальное почернение
1,2	2	Первые следы изображения
1,2	4	Весьма слабое, но видимое изображение
1,2	8	Слабое изображение
1,2	16	Еще не полностью выявленное изображение
1,3	16	Первые следы изображения
1,3	32	Весьма слабое, но видимое изображение
1,3	64	Слабое изображение
Метод испарения		
λ, μ	Выдержка для получения первых следов изображения, сек.	Выдержка для получения пригодного изображения, сек.
0,9	2	5
1,05	3	6
1,2	2	5
1,3	2	4
1,5	3	7
2,0	3	8
2,5	7	16

«тепловых» инфракрасных лучей, были получены снимки различных объектов (зачерненный шарик с теплой водой, катод электронной лампы, заводская труба на фоне пейзажа и т. д.). Свингс указывает также на интересные применения метода испарения в астрономии. В этой области определенно существуют возможности, которые пока еще ускользают от внимания широких слоев ученых, но, по-видимому, представляют большой научный интерес¹⁾.

¹⁾ Предложенный Черни метод обнаружения инфракрасного излучения (эвапорография) недавно получил техническое применение в приборе, построенном фирмой Бэрд Ассошиэте Инк. в Калифорнии. По описанию в журнале Science [123, 410(1956)] этот прибор по внешнему виду походит на обычную фотографическую камеру. Объектив создает невидимое изображение удаленных предметов в инфракрасных лучах на тонкой масляной пленке. Так как скорость испарения масла в различных местах пленки определяется интенсивностью фокусируемых в данном месте инфракрасных лучей, то толщина пленки оказывается в разных местах различной, и при рассмотрении пленки в отраженном свете эти различия проявляются в виде различной интерференционной окраски соответствующих участков пленки, подобно

ДВА НОВЫХ МЕТОДА ОБНАРУЖЕНИЯ ИНФРАКРАСНЫХ ЛУЧЕЙ

Эти методы описаны в работе Гейнца [40].

I. Изображение источника инфракрасных лучей создается в глубине поглощающей их жидкости. Нагретые слои жидкости поднимаются на поверхность, создавая конвекционные токи, изображенные на рис. 65. Эти токи можно сделать видимыми при помощи взвешенных в жидкости частиц. Используемая жидкость должна иметь многочисленные и интенсивные полосы поглощения, обладать малой удельной теплоемкостью, плохой теплопроводностью, большим коэффициентом объемного расширения и малой вязкостью. Хорошие результаты дает слой амилевого спирта толщиной 1—2 мм, содержащий взвесь алюминиевой пудры с диа-

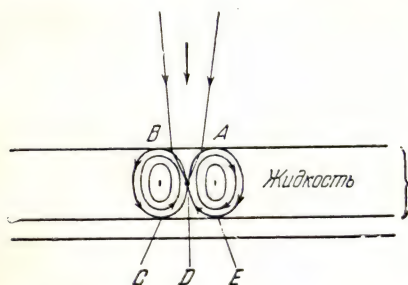


Рис. 65. Конвекционные токи в толще жидкости под действием падающего излучения [40].

слоем жидкости, выглядят черными, тогда как частицы, находящиеся на дне кюветы, отражают этот свет к наблюдателю и выглядят посеребренными. Таким образом, инфракрасное изображение источника выглядит черным на сплошном серебристом фоне. Этим методом легко получают инфракрасное изображение угольной нити лампы накаливания (горящей при настолько пониженном напряжении, что она невидима), изображение стеклянной палочки,

цветам тонких масляных пленок на воде. Таким образом, возникает детальное, цветное изображение первоначальной «термической», невидимой картины поля зрения прибора, которое можно либо наблюдать визуально через окуляр, либо фиксировать фотографически с помощью специальной камеры, смонтированной в прибор.

По данным, приведенным в цитированной заметке, чувствительность прибора такова, что можно, например, в полной темноте видеть дом на расстоянии мили (1,75 км). Прибор дает возможность регистрировать излучение источников с температурой от одного до нескольких тысяч градусов Фаренгейта. Точные измерения температуры источника по наблюдаемому изображению могут производиться как визуально, так и фотографически. Чувствительность до 0,2°. Прибор был построен для нужд и по заданию военного ведомства США, но в настоящее время рассекречен. (Прим. ред.)

метром частиц около 0,01 мм. Наиболее мелкие частицы участвуют в движении жидкости в течение всего времени освещения, наиболее крупные оседают на дно кюветы в точках С, D, E. Частицы средних размеров оседают в точке D, образуя изображение инфракрасного источника, однако они имеют тенденцию снова подниматься к точке А. В результате частицы располагаются почти вертикально и при косом освещении источником, расположенным над

нагретой до 60° , и т. п. Проецируя спектр на слой раствора пицеина в керосине, можно обнаружить полосы поглощения этого раствора до 7μ .

Этот новый метод обладает тем ценным качеством, что в нем играет роль фактор времени. Действительно, конвекционные токи в жидкости зависят от количества доставляемого тепла, которое увеличивается со временем освещения. Чем слабее источник света, тем большее время требуется для появления инфракрасного изображения. Так, полосы поглощения раствора пицеина в керосине при $2,4$ и $3,45 \mu$ появляются при освещении в течение 6 сек., а полосы при $6,3$ и $6,9 \mu$ — только через 25 сек. Если мощность потока лучистой энергии равна $25 \cdot 10^{-7} \text{ вт}$, то изображение образуется приблизительно за 7 сек. Ожидая более 45 сек., практически ничего не выгадывают, и максимальный поток лучистой энергии, который может быть обнаружен в конце такого промежутка времени, равен около $0,12 \cdot 10^{-7} \text{ вт}$.

II. Наблюдают вогнутость, создаваемую инфракрасным изображением на поверхности тонкого слоя жидкости. Источник «теплого излучения» R проецируется при помощи линзы L_1

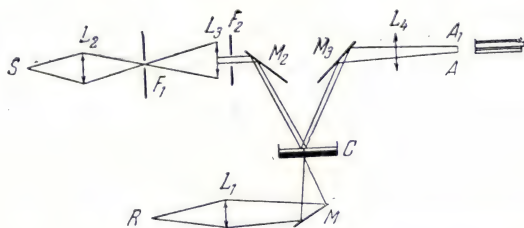


Рис. 66. Метод обнаружения инфракрасных лучей [40].

и плоского зеркала M на дно кюветы C , содержащей слой амиллового спирта или керосина толщиной в несколько десятых миллиметра. Дно кюветы изготавливается из материала типа слюды, зачерненного со стороны жидкости для максимального использования падающей энергии. (Если опасаются помех вследствие избирательного поглощения дна кюветы, то можно проецировать изображение источника на поверхность жидкости.)

Остальная часть установки, изображенной на рис. 66, предназначена для наблюдения состояния поверхности. При помощи источника S , двух линз L_2 и L_3 и горизонтальной щели F_1 создается параллельный пучок света, часть которого вырезается диафрагмой F_2 (квадрат со стороной 1 мм) и после отражения от зеркала M_2 падает на поверхность жидкости. Зеркало M_3 и линза L_4 дают в точке A изображение поверхности, которое рассматривают в

микроскоп. Если под действием падающего излучения поверхность искривляется, то ее изображение проецируется, например, в точку A_1 и смещение изображения $h=AA_1$ может служить мерой падающей энергии. Изменяя положение диафрагмы F_2 , исследуют всю поверхность жидкости. (При помощи соответствующей оптической системы удастся также получить резкое изображение источника инфракрасного излучения.)

Понятно, что деформация поверхности весьма мала. Так, в случае слоя амилового спирта толщиной 0,3 мм поток лучистой энергии $73,8 \cdot 2,3 \cdot 10^{-7}$ *вт* создает разность уровней жидкости около 0,002 мм. Разность уровней оказывается строго пропорциональной интенсивности падающего излучения. Для каждой жидкости существует оптимальная толщина слоя. Большое значение имеет также вязкость жидкости. Например, при помощи слоя амилового спирта толщиной 0,35 мм удастся измерить смещение AA_1 , соответствующее потоку $2,3 \cdot 10^{-7}$ *вт*, тогда как слой толуола толщиной 0,4 мм позволяет измерить $0,35 \cdot 2,3 \cdot 10^{-7}$ *вт*.

Таким образом, оба новых метода исследования обладают чувствительностью того же порядка, что и хороший термоэлемент в схеме с чувствительным гальванометром; однако они значительно уступают наиболее совершенным конструкциям болометров или термоэлементов.

§ 12. Техника эксперимента

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ

Для грубого определения распределения интенсивности в инфракрасной области спектра можно воспользоваться фильтрами (см. ниже). Для выделения более или менее узкой спектральной области излучения можно рекомендовать, главным образом для длинноволнового излучения, методы «остаточных лучей» и фокальной изоляции (см. стр. 155). В общем же случае следует пользоваться спектральными приборами.

СПЕКТРАЛЬНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Когда речь идет об области спектра, близкой к видимой, можно пользоваться приборами, применяющимися для исследований в этой области. Если же, наоборот, желательно разложить в спектр более длинноволновое излучение, то приходится пользоваться совсем другими приборами. При переходе к длинам волн, большим $1,5\text{—}2$ м, следует совершенно отказаться от применения линз, заменив их металлическими или металлизированными зеркалами, коэффициент отражения которых в инфракрасной области очень высок. При выборе призм решающее значение имеет их поглощение.

Призменные спектрографы. Наиболее распространенной является схема Уодворта (рис. 67). При помощи вогнутого зеркала M источник A изображается на входной щели прибора F_1 . Вогнутое зеркало M_1 создает параллельный пучок, который проходит сквозь призму P после отражения от плоского зеркала m . Затем излучение собирается зеркалом M_2 на выходной щели F_2 и приемнике R .

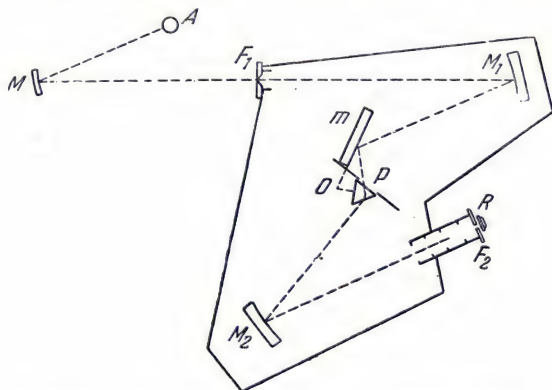


Рис. 67. Схема инфракрасного спектрографа (система Уодворта).

Все части спектрометра неподвижны, за исключением призмы P и зеркала m , укрепленных на платформе, вращающейся вокруг оси O .

Если призма установлена на минимум отклонения для некоторого, например, видимого излучения, то при повороте платформы на приемник последовательно попадают только те излучения, для которых установка призмы соответствует минимуму отклонения. Если осью O является линия пересечения плоскости зеркала m и плоскости, в которой лежит биссектриса преломляющего угла, то боковое смещение спектра при переходе от одной длины волны к другой исключается¹⁾.

На рис. 82 (стр. 160) слева представлена схема другого спектрометра. Излучение, проходящее через входную щель, при помощи вогнутого зеркала M собирается в параллельный пучок. Этот пучок падает нормально на призму A и затем, пройдя призму B , выходит из нее нормально к ее выходной грани. Затем вогнутое зеркало M_2 собирает излучение на приемнике P . Платформа $CDEFG$, несущая на себе приемник P , зеркало M_2 и призму B , может поворачиваться вокруг оси O , лежащей в плоскости биссектрисы угла, образованного обращенными друг к другу плоскостями призм A и B . При этих условиях, если установка прибора на

¹⁾ См. Дополнение редактора I на стр. 143. (Прим. ред.)

минимум отклонения произведена для видимого света, то при вращении платформы вокруг оси O приемник будет перемещаться по спектру, причем на него будет попадать только то излучение, для которого установка обеих призм соответствует минимуму отклонения.

Уже в 1940 г. английские и американские конструкторы отметили несомненное преимущество систем типа Литтрова (автоколлимационных), в которых излучение проходит через призму два раза, что, естественно, удваивает дисперсию. Следует иметь также в виду, что разрешающая сила растет с увеличением размеров призм. Таким образом, 30-градусная призма, задняя плоскость которой металлизирована, имеет такую же дисперсию, но большую разрешающую способность, чем 60-градусная призма, через которую свет проходит только один раз, так как в первом случае оказывается возможным из данного кристалла вырезать призму с большими гранями, чем во втором. Обычно пользуются 30- и 60-градусными призмами из синтетической каменной соли, хлористого или бромистого калия с ребром в 15—20 см.

На рис. 68 показана схема прибора, в котором излучение источника S собирается на щели F_1 зеркалом B ; маленькое плоское зеркало G направляет его на параболическое зеркало C , затем из-

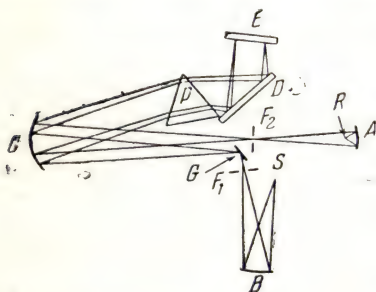


Рис. 68. Инфракрасный спектрограф [41].

лучение параллельным пучком проходит через призму P и падает на плоское зеркало D . Плоское зеркало E , установленное так, чтобы излучение падало на него под углом, близким к прямому, и зеркала D и C направляют пучок на выходную щель F_2 . Затем вогнутое зеркало A собирает излучение на приемнике R . Все части прибора, за исключением платформы, несущей призму P и зеркало D , жестко закреплены.

Таким образом, условия Уодворта для прохождения призмы в минимуме отклонения, оказываются приблизительно выполненными.

Если не принимать специальных мер предосторожности, то во всех зеркальных спектрографах, относительное отверстие которых достигает $j:4$, изображение искажается вследствие астигматизма и комы. Используя два вогнутых зеркала, установленных под косым углом к лучу, можно вторым зеркалом устранить, по крайней мере частично, aberrации, создаваемые первым. На рис. 69 показано расположение зеркал: a — неправильное и b — более правильное. Другой способ уменьшения погрешностей системы состоит в таком расположении зеркал, при котором излучение падает на

них под прямым углом или под углом, близким к прямому, и затем отражается либо от маленьких плоских зеркал m , находящихся на оси (рис. 70, a), либо от плоских зеркал m' с отверстием в центре (рис. 70, b) (система Пфунда). К сожалению, при этом срезаются центральная часть пучков, которая всегда представляет наибольший интерес.

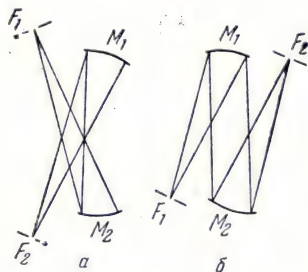


Рис. 69. Расположение зеркал спектрографа [42].

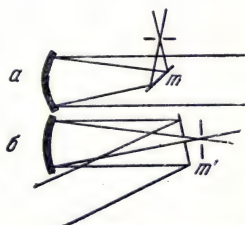


Рис. 70. Схема установки, позволяющей осуществить нормальное падение излучения на вогнутое зеркало [43].

В приборах с большими относительными отверстиями устанавливаются уже не сферические, а эллиптические или параболические зеркала. Последним достижением является применение внеосевого параболического зеркала.

В каждом отдельном случае способ установки такого зеркала должен обсуждаться особо, так как при неправильном его использовании изображение может быть значительно хуже, чем при использовании сферического зеркала. Но при правильной установке это зеркало дает несравненно более четкое изображение. Таким образом, удастся конструировать спектральные приборы с относительным отверстием $f:2$. Известно, что обычно параболическое зеркало получают путем небольшой «ретуши» сферического зеркала. Различие между профилями этих зеркал настолько незначительно, что, пользуясь методом Стронга, усовершенствованным Шульцем, можно получить параболическое зеркало, нанося на сферическое зеркало слой металла испарением или при помощи катодного распыления. Пользуясь соответствующим образом выточенными вращающимися шаблонами, можно с достаточной точностью нанести на нужные участки поверхности зеркала слой металла, толщина которого в различных точках имеет заданные значения.

Иногда инфракрасные спектрографы помещают в вакуум. Это, конечно, создает известные осложнения, но позволяет устранить поглощение излучения углекислотой и содержащимися в воздухе

парами воды, которое очень часто мешает измерениям и становится заметным уже при прохождении световым пучком в воздухе пути порядка нескольких десятков сантиметров. В том случае, когда дисперсия прибора невелика, можно без труда выделить полосы поглощения этих соединений и устранить их с помощью обычных осушителей. Однако в случае большой дисперсии вращательные спектры углекислоты и паров воды можно спутать с тонкой структурой изучаемых соединений (если не пользоваться, например, двухлучевыми спектрографами). Эти затруднения возникают главным образом в области около 2,6, 4,5, 6—8 μ и в области длин волн, больших 20 μ .

В последние годы удалось значительно увеличить разрешающую способность призмённых регистрирующих приборов. Это было достигнуто в результате применения призм больших размеров, криволинейных симметричных щелей и очень тщательно изготовленных и установленных зеркал, одним словом, за счет возможного улучшения качества изображения, образуемого на приемнике.

Такие призмённые спектрографы в большом числе случаев могут заменить спектрографы с решетками, более сложные в обращении, как будет видно из дальнейшего изложения. Так, Отъен, Као и Рэнделл [41] при помощи 60-градусной призмы из каменной соли высотой 8 см с ребром 10 см, проходимой излучением два раза, разделяли в спектре аммиака в области 10 μ , в спектре этана в области 12 μ и в спектре углекислоты в области между 13,9 и 15 μ линии, отличающиеся соответственно на 3, 2,5 и 1,6 см^{-1} . Такая разрешающая сила в большинстве случаев совершенно достаточна.

Мак-Алистер, Матесон и Свини считают, что теоретическая разрешающая сила спектрографа с 60-градусной призмой из каменной соли с основанием 15 см, проходимой излучением два раза, может достигнуть 1,2 см^{-1} в области 6—8 μ и 0,25 см^{-1} в области 14,5 μ . Спектрограф с решеткой дает сравнительно небольшой выигрыш: точность определения длин волн составляет $\pm 0,001 \mu$ в области 12 μ и $\pm 0,005 \mu$ в области 5 μ ¹⁾.

¹⁾ Весьма интересно сопоставление светосилы призмённых спектральных приборов со светосилой приборов с дифракционной решеткой проведено в статье П. Жакино [Revue d'Optique 33, 653 (1954)]. Автор показал, что в подавляющем большинстве случаев светосила призмённых приборов *при равной разрешающей силе*, по крайней мере, на порядок меньше светосилы приборов с решеткой. В тех редких случаях, когда призмы дают только в два-три раза меньшую светосилу, чем решетка, применение их затруднительно вследствие малой прозрачности. Таким образом, автор приходит к выводу, что во всех тех случаях, когда важно иметь возможно большую энергию монохроматического излучения, действующего на приемник, решетка имеет решительные преимущества перед призмой, какова бы ни была требуемая разрешающая сила. В этом заключается одна из причин того, что в современных конструкциях спектральных приборов для инфракрасной области все чаще применяются дифракционные решетки. (Прим. ред.)

Дополнение редактора I

Описанная автором система Уодворта является частным случаем так называемых систем постоянного отклонения, в которых световой пучок любой длины волны, проходящий через диспергирующую систему в условиях наименьшего отклонения, отклоняется на один и тот же угол. Это дает возможность в приборах этого типа закрепить неподвижно коллиматор и камеру с выходной щелью и осуществлять переход от одной длины волны к другой поворотом диспергирующей системы. Если при этом положение выходной щели для какой-нибудь одной длины волны юстировано так, что соответствующий пучок проходит через систему в наиболее выгодных условиях наименьшего отклонения, то это же будет иметь место и для любой другой длины волны.

В основе конструкции и расчета всех систем с постоянным отклонением, широко применяемой в современных конструкциях приборов, лежит следующая общая теорема: «Если пучок лучей, прошедший через диспергирующую призмennую систему, испытывает отражение от зеркала, жестко связанного с этой системой, то для луча, прошедшего через систему в условиях наименьшего отклонения, полное отклонение δ , т. е. угол между направлениями входящего и выходящего угла, не зависит от показателя преломления призмы». Доказательство этой теоремы для частного случая одной призмы и произвольной ориентации зеркала ясно из рис. I.

Если оптические оси коллиматора и камеры с щелью совпадают с осями x и y , то, очевидно, что при повороте платформы, несущей призму

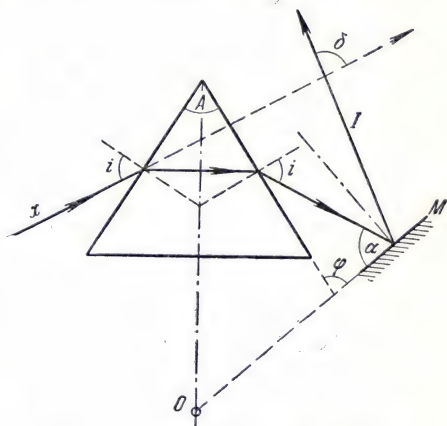


Рис. I. К выводу общей теоремы о системах постоянного отклонения:
 $\delta = 2\varphi - (A + \pi)$

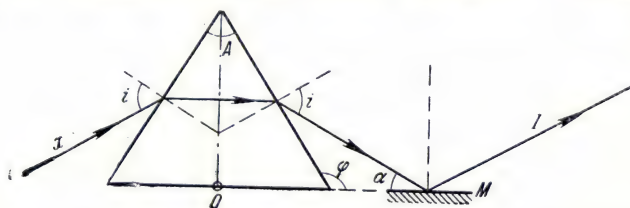


Рис. II. Система постоянного отклонения, в которой зеркало лежит в плоскости основания равнобедренной диспергирующей призмы.

Выходящий луч параллелен входящему.

и зеркало, спектр будет скользить вдоль щели, которая всегда будет выделять тот монохроматический пучок, который прошел через систему в условиях наименьшего отклонения. Если, однако, при этом не принять специальных мер предосторожности, то отраженный от зеркала пучок будет

при повороте призмы испытывать боковое смещение и может уже не полностью покрывать объектив камеры. Из рассмотрения рис. I нетрудно видеть, что такое боковое смещение не будет иметь места, если ось вращения платформы O совпадает с прямой, по которой пересекаются плоскость зеркала и плоскость биссектрисы призмы, как это показано и на рис. 67 (стр. 139).

Системы постоянного отклонения применяются на практике в очень разнообразных вариантах. На рис. II изображена для примера система, в кото-

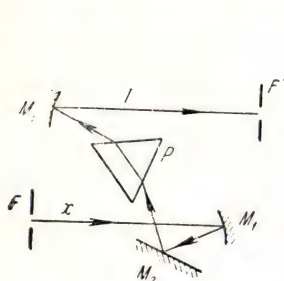


Рис. III. Система Уодворта с $\delta=0$.

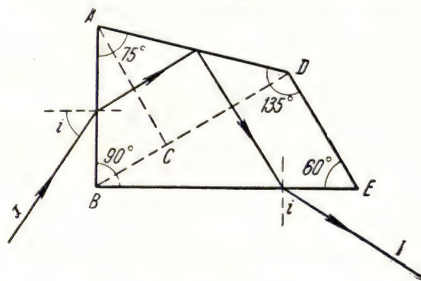


Рис. IV. Призма постоянного отклонения Пеллен — Брока (или Аббе).

рой зеркало M лежит в плоскости основания равнобедренной диспергирующей призмы. Легко видеть, что здесь $A=60^\circ$, $\varphi=120^\circ$ и, следовательно, $\delta=0$, т. е. выходящий луч параллелен входящему.

В изображенной на рис. III системе, примененной в советском монохроматоре ИСП-17А, также угол $\delta=0^\circ$. Оси коллиматора и камеры и здесь параллельны, что представляет известные конструктивные преимущества.

Наконец, к числу систем постоянного отклонения, работающих по тому же принципу, относится призма Пеллен—Брока, часто называемая также призмой Аббе. Как видно из рис. IV, эта призма представляет собой сочетание двух 30-градусных диспергирующих призм ABC и BDE с прямоугольной призмой полного внутреннего отклонения ACD . Для луча, проходящего через эту призму в условиях наименьшего отклонения, угол полного отклонения $\delta=90^\circ$. Такая призма применена, в частности, в монохроматоре УМ-2, рассчитанном для работы в области от 0,38 до 1,0 μ . В более длинноволновой инфракрасной области такого рода призмы не применяются.

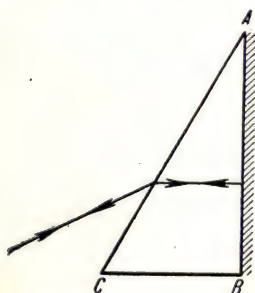


Рис. V. 30-градусная призма с отражающим катетом ($\delta=180^\circ$).

Если катет AB прямоугольной 30-градусной призмы сделать отражающим (посеребрить) (рис. V), то такая призма также будет представлять собой систему постоянного отклонения с значением $\delta=180^\circ$. Если при этом ось вращения лежит в плоскости отражающего катета, то боковое смещение не будет иметь места, и пучок света возвращается по тому же пути, по какому он входит в систему. При этом объективы коллиматора и камеры могут быть совмещены. Такого рода системы называются *автоколлимационными*, или *системами Литтрова*. При практической их реализации приходится несколько отклониться от условий наименьшего отклонения, чтобы изображение входной щели не совпадало с ней самой.

На рис. VI показаны схемы таких автоколлимационных систем с 30-градусной призмой и линзовым или зеркальным объективом. Переход от одной длины волны к другой осуществляется в обоих случаях поворотом призмы.

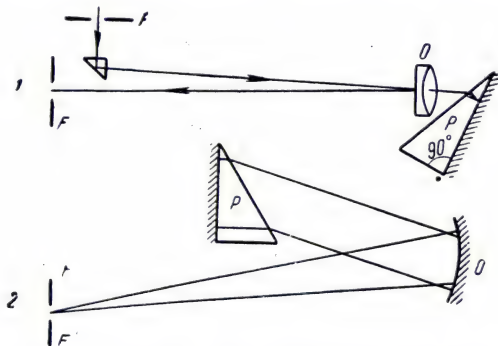


Рис. VI. Схемы автоколлимационных спектральных приборов (система Литтрова) с 30-градусной призмой и линзовым (1) или зеркальным (2) объективом.

В последнем случае призма несколько наклонена по отношению к вертикали, так что выходная щель может быть расположена над или под входной.

Подобного рода система с кварцевой призмой применена в спектрофотометре СФ-4, рассчитанном для исследования спектров абсорбции в области от 0,2 до 2,0 μ .

В современных конструкциях приборов все чаще начинают также применять автоколлимационные системы с 60-градусной призмой, через которую исследуемый пучок света проходит дважды (см., например, описание прибора UR-10 в *Дополнении II*, стр. 164). Схема такого устройства изображена на рис. VII. Свет из входной щели F падает на параболическое зеркало M со смещенной осью и затем проходит параллельным пучком через призму P . Разложенный этой призмой пучок отражается от плоского зеркала M_1 , вторично проходит через призму P , в обратном направлении фокусируется тем же зеркалом M через призму q и на выходной щели F' . Переход от одной волны к другой осуществляется поворотом зеркала M_1 вокруг вертикальной оси. Если при этом призма P неподвижна, то условие минимума отклонения выполняется только для одной какой-нибудь длины волны. Если же призму также поворачивать, но с угловой скоростью, в два раза меньшей, чем скорость поворота зеркала, то любой падающий на выходную щель пучок будет проходить диспергирующую призму в условиях наименьшего отклонения.

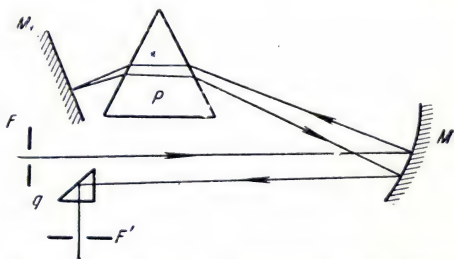


Рис. VII. Схема автоколлимационного прибора с 60-градусной призмой.

Более полные данные о конструкции монохроматоров различных типов можно найти в книге А. С. Т о п о р е ц, Монохроматоры, ГТТИ, М., 1955. Хотя в этой книге в основном описаны конструкции, рассчитанные на видимую и ультрафиолетовую часть спектра, тем не менее в ней можно найти много материалов, полезных и при конструировании инфракрасных монохроматоров.

Выбор призм для инфракрасного спектрографа. Вещества, из которых изготавливаются призмы, отличаются как своими коэффициентами поглощения, так и дисперсией; значения этих величин различны для разных длин волны. Поэтому при выборе призм необходимо знать, в каких областях спектра возможно их использование и в какой области спектра они обладают наибольшей дисперсией.

Дисперсия называется нормальной, если показатель преломления *уменьшается* с увеличением длины волны. Существует большое число веществ, у которых можно ожидать в некоторой области инфракрасного спектра *увеличения* показателя преломления с увеличением длины волны. Эта область спектра является областью *аномальной дисперсии*. Для сероуглерода она простирается от 6 до 8 μ , для четыреххлористого углерода она лежит около 13 μ , для хлороформа и бромформа—между 8 и 9 μ , для уголекислоты—около 4,2 μ .

Непосредственные измерения показателя преломления были произведены для значительного числа жидкостей и газов. В ряде случаев показатели преломления для разных длин волн могут быть вычислены на основании измерений отражательных способностей и коэффициентов экстинкций. Этим методом, в частности, определялись показатели преломления воды. На рис. 71 можно видеть несколько областей аномальной дисперсии. У очень многих кристаллов область аномальной дисперсии находится в инфракрасной части спектра. Это обстоятельство упрощает изготовление фильтров Христиансена (см. стр. 178), так же как и разделение излучений по методу фокальной изоляции (см. стр. 158).

На рис. 72 приведены кривые дисперсии нескольких веществ. По оси абсцисс отложены длины волн, а по оси ординат выраженное в см^{-1} минимальное разрешение, которое можно получить при помощи призмы с основанием в 5 см. Чем больше ордината, тем хуже дисперсия. В области между 2 и 5,8 μ , например, дисперсия фтористого лития соответственно в три и восемь раз больше дисперсии каменной соли. Можно видеть, что кривые для кварца, флюорита, каменной соли и фтористого калия проходят через максимум соответственно около 1,25, 1,75, 2,75 и 6 μ . Если хотят правильно использовать эти вещества, следует избегать их применения при изготовлении призм для исследования вышеуказанных областей спектра. При выборе материала для призм следует соотносываться с приводимой ниже табл. 3.

Таблица 3

Материал призмы	Область применения	Наиболее выгодная область применения
Сернистый углерод	от видимой до 2,5	от видимой до 1,5
Флинт	2,5	2
Кварц	3,5	1,5—3,5
Фтористый литий (синтетический) .	6	2,5—5
Флюорит (природный или синтетический)	8	2,5—8
Фтористый натрий (синтетический) .	10	4—10
Хлористый натрий (природный или синтетический)	16	8—15
Хлористый калий (природный или синтетический)	22	11—20
Бромистый калий (синтетический) .	28	18—28
Иодистый калий (синтетический) .	32	22—32

Из кривых рис. 72 можно сделать вывод, что независимо от природы используемого вещества максимальная разрешающая способность равна примерно 1 см^{-1} . Разумеется, этот предел уменьшится, если увеличить размеры призмы.

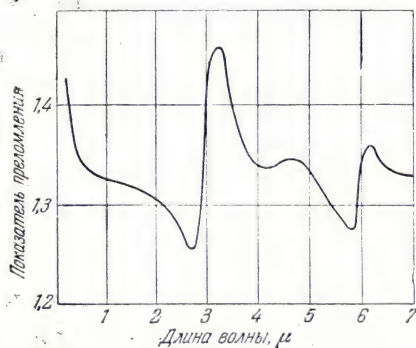


Рис. 71. Дисперсия воды [44].

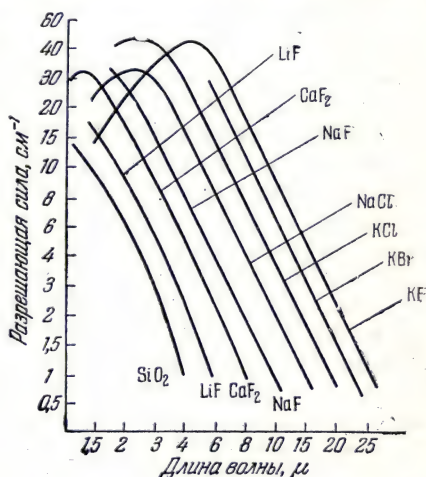


Рис. 72. Дисперсия различных материалов [43].

Для иллюстрации сказанного приведем в табл. 4 заимствованные у Гора, Мак-Дональда и Ван-Виллиамса (1947 г.) данные, относящиеся к призме из фтористого лития с преломляющим углом 72° (высота 60 мм, основание 65 мм).

Таблица 4

Вещество	Исследуемая область спектра (см ⁻¹)	Разрешение, см ⁻¹		Отношение
		наблюденное	теоретическое	
H ₂ O	1675,5—1669,8	5,7	0,3	0,053
H ₂ O	1773,2—1768,9	4,3	0,35	0,081
CO ₂	2345,1—2343,4	1,7	0,7	0,41
C ₂ H ₄	3100,7—3095,4	5,3	1,4	0,26
H ₂ O	3903—3894	9	2,1	0,23

Пока исследования инфракрасных спектров производились только в немногочисленных научно-исследовательских лабораториях, использовались природные кристаллы каменной соли, флюорита и сильвина. Было трудно найти такие кристаллы флюорита и сильвина, из которых можно было бы изготовить призмы достаточных размеров. В случае каменной соли призмы с плоскостями даже в 60—70 мм встречались очень редко.

Значительное развитие исследований в области инфракрасной спектроскопии и ее применение в промышленности привели к необходимости искусственного изготовления кристаллов. Искусственное приготовление кристаллов открывает следующие возможности: а) получение в неограниченном количестве кристаллов, пригодных для изготовления призм; б) увеличение размеров призм примерно до 200 мм в случае хлористого натрия, что приводит к увеличению разрешающей силы приборов; в) изготовление призм из веществ, либо вовсе не встречающихся в природе в виде кристаллов, либо встречающихся в виде очень мелких кристаллов (NaF, TlBr и т. д.).

Напомним, что существуют два основных способа изготовления больших кристаллов. В первом случае исходный материал плавится в тигле. С поверхностью расплава приводится в соприкосновение зародыш (им может быть кристалл с ребром, равным примерно 15 мм), охлаждаемый проточной водой. Кристалл, образующийся вокруг зародыша, постепенно отодвигают от поверхности расплава. Если печь сконструирована правильно, то через 12 или 24 часа можно без труда получить монокристалл высотой не менее 10 см. Затем этот кристалл следует очень осторожно отжечь по крайней мере в течение одной недели, если он мал, и значительно дольше, если он велик. В другом случае расплавленный материал находится в форме, выполненной в виде призмы или линзы. Форма с очень маленькой и тщательно подобранной скоростью передвигается в печи с подходящим градиентом температур. Печь должна быть сконструирована так, чтобы на выходе не было пе-

репада температуры, так как это пагубно сказывается на качестве кристалла. Большое преимущество второго метода заключается в возможности оперировать с много меньшим, чем в первом случае, количеством исходного материала. Можно считать, что оба метода представляют интерес для промышленности. В обоих случаях вся трудность состоит в осуществлении достаточно плавного и точного изменения температуры кристалла во время его роста.

Техника изготовления очень прозрачных монокристаллов без внутренних натяжений из хлористого натрия, хлористого и бромистого калия была освоена достаточно быстро. Что же касается

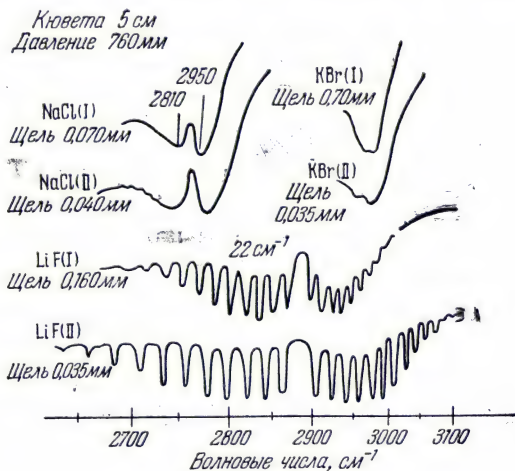


Рис. 73. Полосы поглощения газообразного хлористого водорода в области 2900 см^{-1} , полученные с приборами различной разрешающей силы [45].

кристаллов из фтористого лития и фтористого натрия, то при их изготовлении возникают значительно большие трудности вследствие более высокой температуры плавления этих соединений (приходится также избегать образования связи F—H—F , которая имеет полосу поглощения около 3562 см^{-1}). Промышленное же изготовление кристаллов фтористого кальция удалось освоить только в самое последнее время¹⁾. Эти методы в принципе применимы также к множеству других веществ, которые интересно было

¹⁾ Изготовление различных кристаллов, в том числе и искусственного флюорита (фтористого кальция), успешно освоено советской промышленностью. (Прим. ред.)

бы получить в виде монокристаллов, но, по-видимому, такие кристаллы еще не получены.

Известно, какие интересные возможности в области оптического приборостроения открывает использование синтетических стекол, полученных, например, при помощи конденсации мочевино-формальдегидной смолы. К сожалению, эти стекла имеют полосы поглощения, начинающиеся в близкой инфракрасной области. Поэтому их нельзя использовать ни для изготовления призм, ни

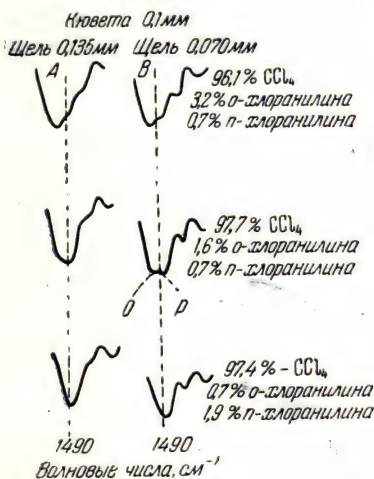


Рис. 74. Поглощение растворов орто- и пара-хлоранилинов [45].

рис. 73 воспроизведены результаты измерений поглощения в области основной полосы хлористого водорода (2900 см^{-1}), произведенных с различными призмами. Цифра I соответствует менее чувствительной аппаратуре, а цифра II — более чувствительной; в первом случае, когда щель была шире, выявляется значительно меньше деталей, чем во втором. С призмой из бромистого калия (очень маленькая дисперсия) получается простая полоса (I) с некоторыми указаниями на дублет (II). Этот дублет становится отчетливым с призмой из каменной соли I (малая дисперсия). В случае II появляются указания на тонкую структуру полосы, которая правильно передается призмой из фтористого лития (I и II).

С той же целью на рис. 74 изображены абсорбционные кривые, показывающие, как важно пользоваться приборами с достаточной разрешающей силой при исследовании смеси близких соединений. При ширине щели $0,135 \text{ мм}$ максимумы о-хлоранилина и п-хлоранилина трудно различимы, тогда как с узкой щелью в $0,070 \text{ мм}$ эти две компоненты можно легко разделить.

даже для линз или окошек. Приведем для примера результаты произведенного нами определения положений максимумов поглощения и интенсивности пропущенного излучения, полученные для различных образцов плексигласа, толщина которых указана в скобках: $0,99 \mu$, 46% (12 мм), $1,16 \mu$, 57% (6 мм), $1,47 \mu$, 12% (4 мм), $1,66 \mu$, 38% (2 мм), $1,87 \mu$, 52% (2 мм). Очень сильная полоса с полным поглощением начинается около $2,3 \mu$ при толщине образца 2 мм.

Так как успех исследований в значительной мере определяется выбором диспергирующей системы, то мы считаем небесполезным показать на примере, как условия эксперимента влияют на результаты наблюдений; для этого на

Градировка инфракрасных спектральных приборов. Обычно градуировка производится путем расчета. Зная показатели преломления, рассчитывают направление распространения инфракрасного излучения, проходящего через призму. Другой способ состоит в образовании в спектре интерференционных полос (при помощи двоякопреломляющих или полуметаллизированных и других пластинок). Но этот метод является значительно более тонким. Еще проще калибровать спектрометры при помощи полос поглощения, частоты или длины волн которых хорошо известны. К сожалению, для инфракрасных областей, далеко отстоящих от видимой части спектра, нет достаточно надежных реперов.

Однако для близкой инфракрасной области можно воспользоваться как спектрами излучения элементов, положение линий которых указано в гл. 5, так и полосами поглощения хлороформа (их можно рекомендовать, так как они определены достаточно точно) или бензола.

В табл. 5 приводятся несколько эталонных длин волн для более далекой инфракрасной области (по Ширину и Плайлеру [46]).

Таблица 5

Вещество	λ, μ
HCl	1,764 для центра полосы
	3,465 то же
H ₂ O пар	2,673 » »
	6,263 » »
CO ₂	4,255 » »
	14,97 нулевая ветвь
C ₂ H ₅ OH жидкость	6,945 максимум поглощения
	7,169 то же
	7,466 » »
	9,074 » »
	9,421 » »
C ₅ H ₁₁ OH (изо) жидкость	11,220 » »
	9,369 » »
	9,832 » »
	11,801 » »
	12,012 » »
H ₂ O пар	12,961 » »
	16,190 вращательный спектр
	16,893 то же
	19,023 » »
	21,12 » »
	23,81 » »

Указанных в табл. 5 длин волн в большинстве случаев оказывается достаточно. Если работают с большой дисперсией, то

пользуются указанными выше вращательными линиями полос НСІ. Их легче получить, чем тонкую структуру углекислоты. При использовании полос паров воды следует соблюдать большую осторожность, так как вследствие наличия большого числа компонент вид этих полос меняется в зависимости от разрешающей способности прибора¹⁾.

Спектральные приборы с диффракционной решеткой. Эти приборы до сравнительно недавнего времени были распространены значительно меньше, чем призменные. При переходе к длинам волн, большим 1 или 2 μ , приходится прибегать к приемникам излучения очень высокой чувствительности, которые вследствие этого доставляют всякого рода неприятности. Часто помехой является также наложение спектров различных порядков, что приводит к необходимости пользоваться фильтрами или применять предварительную монохроматизацию. Тем не менее, спектрометры с решетками, притом находящиеся в очень опытных руках, необходимы для:

- 1) наиболее детального исследования тонкой структуры полос;
- 2) точного определения длин волн эмиссионных и абсорбционных линий;
- 3) проникновения в инфракрасную область, простирающуюся за 30 μ .

В настоящее время волновые числа в области от 1 до 25 μ могут быть определены с точностью порядка 1—0,15 см^{-1} . В последних измерениях Рэнделла в области между 18 и 135 μ , произведенных над чисто вращательными спектрами паров воды, точность достигает 0,05 см^{-1} . Очевидно, что чем чувствительнее приемник излучения, тем более узкой может быть щель спектрального прибора, а следовательно, тем точнее могут быть определены длины волн. Однако здесь нас ограничивает явление диффракции. Так, в области около 3 μ при увеличении чувствительности приемника в 100 раз разрешающая сила увеличивается не более чем в четыре раза. Укажем в качестве примера на спектрометр с решеткой Рэнделла, предназначенный для далекого инфракрасного излучения. В этом приборе применялась решетка размером 25×60 см . Регистрация спектра производилась автоматически. Прибор находился в вакууме. Таким образом, конструкция прибора обеспечивала максимальное использование излучения.

¹⁾ Подробный обзор современных данных по этому вопросу и список литературы до 1953 г. можно найти в статье: А. Н. Александров и В. А. Никитин, О выборе нормалей и методах градуировки призменных инфракрасных спектрометров, Успехи физических наук, 56, 1, 3 (1955). В этой статье имеются также данные о прозрачности, показателе преломления, дисперсии и температурном ходе показателя преломления для кристаллических материалов, применяемых в инфракрасной спектроскопии. (Прим. ред.)

Вследствие поглощения в стеклах и других материалах, на которые могут быть нанесены решетки, последние должны работать на отражение. Прибегая к особым приемам нанесения штрихов, можно избежать распределения энергии между спектрами различных порядков (в общем случае многочисленных вследствие того, что число штрихов на миллиметр невелико). Например, для нанесения штрихов применяют кристалл карборунда, установленный не перпендикулярно к поверхности, а более или менее наклонно. На рис. 75 изображен профиль сечения такой решетки, с указанием разности хода между двумя волнами (образование спектра первого порядка). Полученные таким методом решетки (первым их применил Р. Вуд) называются *эшелеттами*. Эшелетты концентрируют до 70% всей энергии в спектре одного порядка, зато такая решетка может применяться лишь для сравнительно узкой спектральной области. Чем дальше уходят от видимой области спектра, тем, естественно, реже должны наноситься штрихи. Так, в области до $3\text{ }\mu$ применяются решетки, имеющие от 100 до 600 штрихов/мм. В области от 18 до $150\text{ }\mu$. Рэнделл применял шесть разных решеток, имеющих от 35 до 3,5 штрихов/мм. В настоящее время в США можно достать реплики этих решеток, изготовленные из пластмассы¹⁾. Их преимущество состоит в том, что они много дешевле, чем оригиналы, и представляют собой копии лучших решеток. При этом они могут быть использованы с тем же успехом, что и оригинальные решетки.



Рис. 75. Профиль решетки эшелетты.

В 1944 г. Адел и Баркер обратили внимание на преимущество, которое дает в смысле увеличения разрешающей силы установка отражательной решетки под очень большим углом падения. Если, например, решетку с 2400 штрихов/дюйм, (т. е. приблизительно 90 штрихов/мм) поставить под углом меньшим 30° , то в области около $10\text{ }\mu$ разрешающая сила не превосходит $0,6\text{ см}^{-1}$. Эту же решетку для излучений в $18\text{--}19\text{ }\mu$ следует ставить под углом примерно в 65° , что позволит уменьшить щель спектрометра до $0,06\text{ см}^{-1}$. К сожалению, установка под такими большими углами имеет своим следствием значительное уменьшение доли используемой энергии (в 100 раз в предыдущем примере). Другое решение, по-видимому, еще не нашедшее себе применения в инфракрасной области, состояло бы в употреблении отражательной решетки, полученной путем фотографирования системы интерференционных

¹⁾ Изготовление диффракционных решеток весьма высокого качества и реплик с них освоено так же советской оптико-механической промышленностью. (Прим. ред.)

полос на специальной беззернистой эмульсии (например типа дагерротипной). Если почернения полос меняются по соответствующему закону, то эти решетки дают практически только один спектр.

Укажем еще, что в очень далекой инфракрасной области могут применяться решетки, состоящие из очень тонких проволок, натянутых параллельно друг



Рис. 76. Профиль ступенчатой решетки.

другу. Такие решетки могут работать в проходящем свете. Их недостаток тоже заключается в том, что энергия излучения распределяется между спектрами различных порядков. Выгодно разделять соседние проволоки промежутками, равными их диаметру. При этом устраняются все спектры четных порядков и, следовательно, усиливаются спектры нечетных порядков.

В области длинноволнового излучения выгодно также пользоваться ступенчатыми решетками. Они состоят из отражающих полос, отличающихся по высоте на величину h (рис. 76). Сумма ширины «впадины» и ширины «горба» равна постоянной решетки g . Если h равно $\lambda/2$, то волны, отраженные от впадины и горба, находятся в фазе, и прибор работает как двойная решетка, что приводит к увеличению интенсивности в четыре раза. Здесь также отсутствуют спектры четных порядков. При работе с этой решеткой возникают затруднения, связанные с зависимостью ее эффективности от длины волны. На рис. 77 показано распределение интенсивности в спектрах первого порядка проволоочной решетки и ступенчатой решетки с высотой $h=5 \mu$.

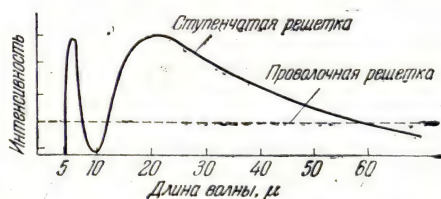


Рис. 77. Распределение интенсивностей в спектре первого порядка проволоочной и ступенчатой решеток [43].

Специальные устройства для исследования в далекой инфракрасной области. При исследованиях в области длин волн, превышающих примерно 30μ , встречаются большие трудности, обусловленные весьма малой интенсивностью излучения. Кроме того, в этом случае не могут быть использованы методы, применяемые для исследования областей спектра, более близких к видимой. Они должны быть либо видоизменены, либо заменены другими. Призмные спектрометры здесь неприменимы, потому что до последнего времени не удалось найти вещества, которое было бы

достаточно прозрачным для длинноволнового излучения и одновременно обладало бы в этой области нужной дисперсией.

Это последнее обстоятельство, в частности, не позволяет пользоваться кварцем, который снова становится «прозрачным» примерно с 50 μ . Возможно, что в близком будущем исходными материалами для призм станут соли таллия.

Мы только что рассмотрели спектрометры с решетками: проволочными, ступенчатыми и эшелеттами. До настоящего времени

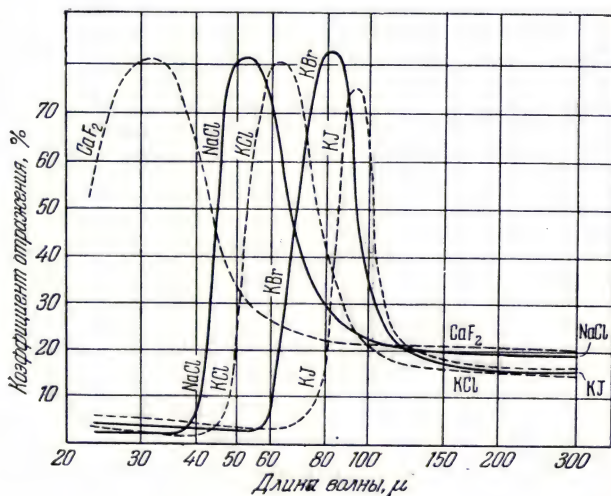


Рис. 78. Отражательная способность щелочно-галогидных кристаллов [47].

они представляют собой единственное средство получения спектра длинноволнового излучения. Если речь идет не о разложении на монохроматические линии, а о выделении более или менее узких спектральных областей, то можно воспользоваться двумя методами, особенно часто употребляемыми для исследования в далекой инфракрасной области, — методом остаточных лучей и методом фокальной изоляции.

Метод остаточных лучей. Отражательная способность в видимой и ультрафиолетовой областях в общем случае мало меняется с изменением длины волны. В инфракрасной же области часто наблюдаются значительные изменения коэффициента отражения. В видимой области отражательные способности неметаллов не превышают нескольких процентов, тогда как в инфракрасной области для некоторых длин волн они иногда достигают или даже превышают 80%. Для иллюстрации этого замечательного явления на рис. 78 и 79 приводятся графики, выражающие зависимость

отражательной способности галоидных солей от длины волны. В инфракрасной области существует истинно-металлическое отражение у веществ, которые в видимой области оказываются совершенно прозрачными (каменная соль, кварц, кальцит и т. д.).

Это свойство было использовано впервые Рубенсом и Никольсом примерно в 1897 г. для выделения определенных областей спектра по методу остаточных лучей. Рассмотрим вещество, например каменную соль, которое в интервале от видимой области

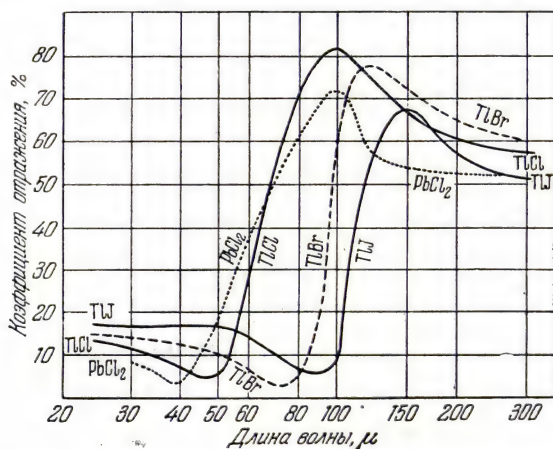


Рис. 79. Отражательная способность галоидных солей таллия [47].

до приблизительно $40\ \mu$ отражает много меньше 10%, вблизи $52\ \mu$ — 80%, а в далеких областях спектра — приблизительно 20% падающего на него излучения. Если заставить сложное излучение последовательно отразиться от нескольких пластинок из каменной соли, то излучения, коэффициент отражения которых невелик, автоматически устраняются. После двух или трех отражений *останется* соответственно 64% или 51,2% излучения с длиной волны около $52\ \mu$ и только 1% или 0,1% близкого инфракрасного излучения. Иными словами, это значит, что последнее практически будет устранено и, следовательно, таким способом будут получены *остаточные лучи*. Обычно ограничиваются тремя или четырьмя последовательными отражениями. Очевидно, что чистота выделенного излучения растет с увеличением числа отражений, но одновременно значительно возрастают и потери энергии.

Этот прием представляет значительный интерес, так как он позволил существенно расширить пределы доступных для наблюдений областей инфракрасного излучения. Более того, поскольку коэффициенты отражения таких веществ, как каменная соль, для

соответствующих остаточных лучей очень велики, то можно, в конце концов, выделить определенное излучение с очень малыми потерями. Поэтому отпадает необходимость в спектрографе с призмой или решеткой, и достаточно создать серию последовательных отражений. Схема прибора для получения остаточных лучей показана на рис. 80. Здесь S —источник; C , M_1 , M_2 , M_3 , M_4 , M_5 , M_6 —вогнутые зеркала; P_1 , P_2 , P_3 , P_4 —пластинки, при помощи которых образуются остаточные лучи; R —приемник излучения; F —входная щель; G_1 —экран. Такое расположение деталей позволяет, с одной стороны, уменьшить aberrации зеркал, а с другой,—пользоваться кристаллами относительно небольших размеров.

В течение долгого времени метод остаточных лучей был единственным способом выделения длинноволнового излучения. Несмотря на то, что этим способом удастся в конечном счете выделить только более или менее узкую спектральную область, он и сейчас находит достаточно широкое применение. Можно рекомендовать сочетать выделение нужной области по методу остаточных лучей с применением соответствующих фильтров. В табл. 6 приведено несколько длин волн, которые легко могут быть выделены этим способом.

Очень удобно также в качестве фильтра для остаточных лучей применять пластинку из парафина (толщиной от нескольких десятых миллиметра до нескольких миллиметров); парафин не имеет полос поглощения в длинноволновой области и устраняет коротковолновое излучение благодаря рассеянию. Наконец, можно указать на превосходные фильтры, представляющие собой продукты полимеризации (метастирол, полиэтилен, найлон и т. д.). Толщина этих фильтров достигает 1 мм. Они сильно поглощают в близкой и средней инфракрасной областях и пропускают далекое инфракрасное излучение. При помощи метода остаточных лучей, пользуясь иодистым таллием, удалось выделить излучение, близкое к 152 μ . С увеличением молекулярного веса отражающего вещества остаточные лучи смещаются в более длинноволновую область.

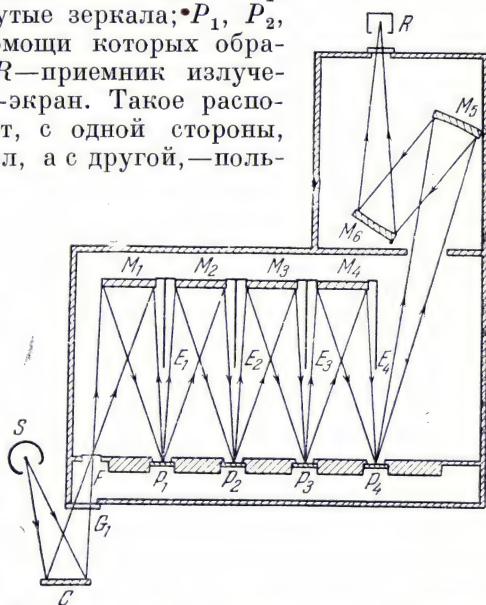


Рис. 80. Схема прибора для получения остаточных лучей (данные Пароди).

Так как подистый таллий является одним из самых тяжелых простых минералов, то нет оснований считать, что при помощи метода остаточных лучей можно будет легко продвинуться дальше 152 μ .

Таблица 6

Отражающее вещество	Используемый фильтр	Средняя длина волны, μ
Шпат исландский . .	Флюоритовая пластинка толщиной 2—4 мм	6,65
Флюорит	Сильвиновая пластинка толщиной 6 мм	24
»	Кварцевая пластинка толщиной 0,4 мм	33
Арагонит	То же	39
Каменная соль	Кварцевая пластинка толщиной 0,8 мм	52
Сильвин	То же	63
Бромистый калий . . .	» »	83
Иодистый калий	» »	94

В течение последних лет в этот метод не было внесено существенных улучшений, если не считать увеличения круга веществ, используемых для получения остаточных лучей (LiF, NaF и др.).

Метод остаточных лучей, как уже указывалось, не дает строго монохроматического излучения, но им с успехом можно пользоваться для устранения коротковолновой части сложного излучения. С этой целью достаточно вместо трех или четырех отражений использовать только одно-два. В этом случае получают «предварительный монохроматор», который устанавливается перед спектрометром с решеткой.

Метод фокальной изоляции. Этот метод основан на использовании следующих свойств кварца: его прозрачности для излучения с длиной волны больше 50 μ и большой разницы между коэффициентами преломления в этой области спектра (не меньше 2,14) и в видимой и близкой инфракрасной областях (1,4—1,5).

Пусть дан источник S (рис. 81). Пользуясь линзой L_1 , можно в некоторой точке A в плоскости экрана E_1 получить изображение этого источника (в длинах волн больше 50 μ), тогда как инфракрасные лучи с малыми длинами волн будут оставаться расходящимися; экран E_1 и диафрагма C_1 будут их почти полностью задерживать. Чтобы исключить попадание рассеянного коротковолнового излучения на приемник R , за экраном E_1 установлены добавочная линза L_2 , экран E_2 и диафрагма C_2 . Если не принять спе-

циальных мер для устранения паразитного излучения, то оно часто может превысить интенсивность исследуемого длинноволнового излучения. До последнего времени метод фокальной изоляции применялся главным образом для выделения из излучения горелки

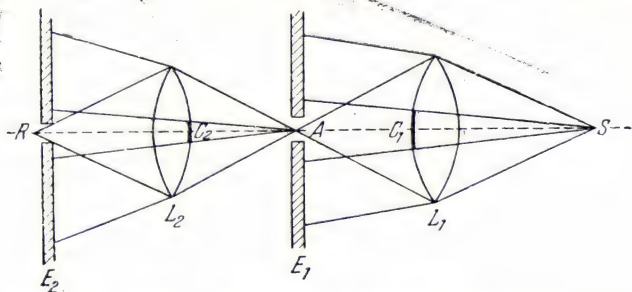


Рис. 81. Метод фокальной изоляции (данные Вуда и Рубенса).

Ауэра длин волн порядка 110μ и из излучения ртутной кварцевой лампы длин волн, превышающих иногда 300μ . Однако нет оснований считать, что при помощи других веществ нельзя будет, так же как и при использовании кварца, выделить излучения, весьма полезные в ряде случаев.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для измерения *поглощения, отражения и излучения* инфракрасной радиации необходимо измерить ее интенсивность для каждой длины волны. Эти определения можно произвести путем визуального наблюдения показаний приемного устройства при различных установках спектрометра. Однако трудно переоценить полезность применения в этих измерениях автоматической регистрации, при которой измерения становятся значительно более надежными, быстрыми и менее утомительными. В результате каждого измерения сохраняется документ, который затем может быть подвергнут обсуждению.

Фотографическая регистрация. Этот метод может быть осуществлен множеством способов: достаточно, чтобы чувствительная пластинка, пленка или бумага перемещалась, например, перпендикулярно движению светового пятна одновременно с изменением длины волны. Одна из координатных осей, таким образом, будет давать интенсивность излучения, получаемого приемником, другая — длины волн. Часто рекомендуют избегать применения зубчатой передачи между спектрометром и приемником. Эта передача, обычно весьма дорогая, даже при тщательном выполнении

часто обладает трудноустраняемым «мертвым ходом», который приводит к ошибкам при градуировке прибора. Напомним, что незначительный поворот диспергирующего устройства вызывает относительно большое изменение длины волны.

В установке, которой мы постоянно пользуемся в Физической исследовательской лаборатории Сорбонны (рис. 82, а), световой луч, посылаемый гальванометром, соединенным с термостолбиком и освещенным вспомогательной лампой, проходя

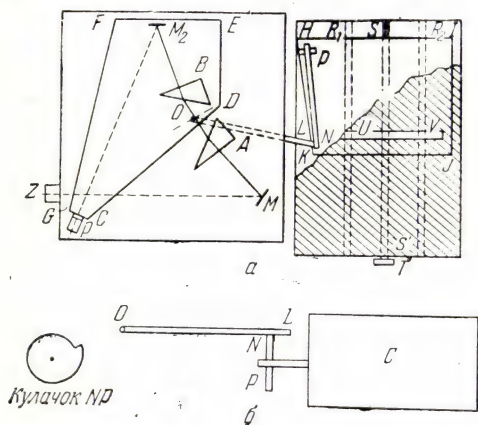


Рис. 82. а — Регистрирующий спектрометр для инфракрасной области; б — регистрирующее устройство (данные Ламберта и Леконта).

Кулачок NP , можно варьировать степень растяжения регистрируемого спектра. Мы применяли также цилиндр C , на котором укреплялась фотобумага. Образующая цилиндра была строго параллельна рычагу L (рис. 82, б). Рычаг опирался на кулачок NP , имеющий форму улитки. Кулачок укреплялся на конце цилиндра. Когда цилиндр приводится во вращение при помощи электрического или механического передаточного устройства, его движение передается рычагу L , который, как и раньше, осуществляет изменение длины волны. Если отклонение гальванометра сделать параллельным образующей цилиндра, то в результате поворачивания фотобумаги ось, перпендикулярная к образующей, будет совпадать с осью длин волн. Придавая кулачку соответствующую форму, можно достичь желаемого растяжения спектра. Наше третье устройство (рис. 83) особенно выгодно применить в сочетании с призмным спектрометром типа Уодсворта или со спектрометром с решеткой, когда в результате вращения призмы или решетки на приемник последовательно попадают излучения всех длин волн.

Зеркало M , установленное строго вертикально, также участвует в этом вращении. Оно посылает на фотобумагу E , жестко укрепленную вертикально, световой луч S , отраженный зеркалом m гальванометра, соединенного с приемником излучения. Таким образом, абсцисса регистрирующего устройства совпадает с осью длин волн. Чтобы ось ординат совпадала с осью интенсивности излучения, горизонтальное движение светового луча, получающееся при поворачивании зеркала m , преобразуется в вертикальное. Для этого применяются, например, соответствующим образом расположенные плоские зеркала M_1 и M_2 , установленные под углом 45° к горизонтальной плоскости, чтобы их проекции на эту плоскость были перпендикулярны друг другу. Эта оптическая связь исключает всякую возможность запаздывания между поворотом диспергирующей системы и записью на фотобумаге. Более того, это устройство очень дешево, так как оно состоит только из трех плоских зеркал. Его установка заключается в том, чтобы на плоскости E получить две строго взаимно-перпендикулярные оси координат.

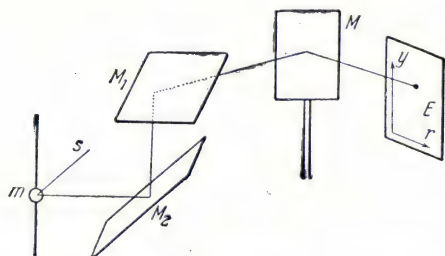


Рис. 83. Регистрирующее устройство (данные Леконта).

Зеркала M_1 и M_2 , установленные под углом 45° к горизонтальной плоскости, чтобы их проекции на эту плоскость были перпендикулярны друг другу. Эта оптическая связь исключает всякую возможность запаздывания между поворотом диспергирующей системы и записью на фотобумаге. Более того, это устройство очень дешево, так как оно состоит только из трех плоских зеркал. Его установка заключается в том, чтобы на плоскости E получить две строго взаимно-перпендикулярные оси координат.

Запись при помощи самописца. В первом устройстве такого рода (рис. 84) узкий световой пучок, отраженный от связанного с приемником гальванометра, падает на фотоэлемент T с двойным катодом, установленный на подвижной каретке C . Фотоэлемент соединен с пером. Когда гальванометр находится в покое, луч попадает точно между катодами. Если же гальванометр отклоняется, то луч попадает на один из катодов, например на левый. Возникший при этом ток после усиления при помощи электронных ламп приводит в движение мотор (не показанный на рисунке), перемещающий посредством тросика, проходящего через четыре ролика P , подвижную часть C влево, пока луч опять не окажется между обоими катодами. В этот момент C останавливается и затем, если луч попадает на правый катод, уходит вправо. Запись производится на бумаге, перемещаемой под пером вторым мотором M .

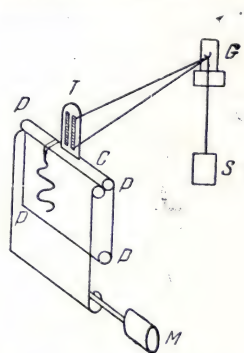


Рис. 84. Схема устройства для непосредственной записи отклонений гальванометра при помощи самописца [48].

Если при помощи электронной лампы можно усилить ток, который дает приемник, то его подают на самописец. Этот последний приводится в движение, как и подвижная часть спектрального прибора, синхронным мотором, который делает также отметки на регистрирующем устройстве. В этом случае можно не опасаться ошибок при градуировании прибора. Эта система за последние годы получила широкое распространение в США и вытесняет все остальные¹⁾.

Двухлучевые спектральные аппараты. Если нужно, пользуясь рассмотренной выше аппаратурой, произвести количественные измерения, то необходимо сначала промерить спектр самого источника, а затем уже определить интенсивности, полученные в результате пропускания излучения источника через исследуемое вещество. За время между двумя сериями измерений могут произойти изменения в излучении источника. Кроме того, за это время может сместиться нуль приемника излучения. Чтобы избежать ошибок, возникающих по этим причинам, некоторые спектрометры снабжают регистрирующими устройствами, производящими автоматическую запись точка за точкой. При некоторой фиксированной длине волны перед входной щелью последовательно устанавливаются непрозрачный экран, дающий положение нуля, исследуемое вещество и пустая кювета (в качестве эталона сравнения). Определив показания прибора для этих трех случаев, переходят к измерениям в другой области спектра, причем цикл измерений повторяется автоматически. Измерение всего спектра при помощи этого приема сопряжено с большой затратой времени. Кроме того, даже когда исследуемые точки спектра достаточно близки, можно пропустить слабые полосы, которые получились бы при непрерывной записи.

Чтобы устранить это затруднение, в последние годы стали широко пользоваться так называемыми *двухлучевыми* приборами, записывающими непосредственно абсолютные значения пропускания или отражения. В этих приборах излучение источника делится на два пучка перед тем, как оно попадает в спектрограф. После прохождения спектрографа эти два пучка дают два монохроматических изображения, близко расположенных одно под другим и регистрируемых двумя самостоятельными приемниками. Можно также применять один приемник, посылая на него при помощи вращающегося зеркала по очереди оба изображения. Настройка прибора заключается в тщательном уравнивании токов, получающихся от каждого пучка. Если после этого поместить на пути одного из них поглощающее или отражающее вещество, то один

¹⁾ Запись спектров при помощи самописца широко применяется и во многих новейших советских конструкциях спектральных приборов. Промышленностью выпускаются для этой цели специальные самописцы (например, типа ЭПП-09 и ЭПП-51). (Прим. ред.)

из токов уменьшится на величину, пропорциональную потерям энергии. Для получения коэффициента пропускания или коэффициента отражения (в процентах) пользуются нулевым методом, восстанавливая равенство измеряемых токов. Этого добиваются либо путем ослабления пучка света, идущего непосредственно от источника, применяя соответствующую диафрагму, либо при помощи потенциометров, включенных в цепи обоих приемников, меняя, таким образом, соотношение сопротивлений цепей. Механические движения, соответствующие каждому из этих способов уравнивания токов, после известных преобразований и усилений трансформируются либо в перемещения светового пятна, либо в движение пера по барабану. В результате этого вычерчиваются кривые пропускания или отражения в абсолютных единицах. Если прибор хорошо отрегулирован, то в отсутствие поглощающего вещества регистрирующее устройство рисует непрерывную кривую, тогда как при использовании только одного пучка обнаруживаются многочисленные полосы поглощения паров воды или углекислоты, содержащихся в воздухе.

Укажем еще на некоторые из возможных применений двухлучевого спектрометра. Он используется для непосредственного получения спектров поглощения примесей и для регистрации собственных полос поглощения веществ, находящихся в каком-нибудь растворителе. Для этого в обоих случаях на пути второго луча помещается кювета с чистым растворителем тех же размеров, что и кювета с образцом.

Как будет показано далее (рис. 99, стр. 182), интенсивность излучения источников существенно меняется с длиной волны (например, в интервале от 1 до 15 μ). Поэтому для получения подходящих отклонений прибора для всех участков спектра необходимо менять ширину щели спектрографа. В новых моделях эта операция, так же как и окончательные поправки на потерю энергии в приборе, производится автоматически. В промышленности вопрос о скорости измерения приобретает первостепенное значение. Как было показано, в частности Люфтом¹⁾, точность измерения g и разрешающая способность A связаны со скоростью регистрации v соотношением $gA^2 \sqrt{v} = \text{const}$. Поэтому при выборе значений g , A и v необходимо найти компромиссное решение, оптимальное для той или иной задачи.

Применение регистрирующих устройств уже позволило сократить время получения спектра от нескольких часов до максимум получаса. Если же для получения искомого результата можно ограничиться исследованием узкой области спектра, то эта регистрация может занять всего несколько минут. Достигнуты большие успехи и в области повышения скорости работы гальвано-

¹⁾ Luft K. F., *Angew. Chemie* 19, 2 (1947). (Прим. ред.)

метров и записывающих устройств и постоянной времени приемников.

Бейксу и Роббу (1943 г.), по-видимому, впервые удалось при помощи электронно-лучевого осциллографа с длительным послесвечением получить весь спектр в целом в течение примерно 1 мин. Дейли и Сюзерленд в 1946 г. показали, что, располагая приемниками (болометром, гальванометром) со скоростью ответа в 0,2 сек., можно было бы в течение 1 мин. измерить энергию в 75 точках спектра и, таким образом, при расстоянии в 4 см^{-1} между точками промерить область в 300 см^{-1} . Другие авторы значительно увеличили скорость съемки спектра. При помощи приемника с постоянной времени меньше 0,01 сек. можно получить на экране электронно-лучевой трубки гораздо более точное изображение спектра. (Другое описание имеется у Томсона.)

Все описанные здесь регистрирующие устройства и спектральные приборы в настоящее время хорошо разработаны и могут использоваться достаточно аккуратным человеком, даже не имеющим специальных навыков. В частности, в США в настоящее время продаются инфракрасные спектральные аппараты, изготовляемые серийно и разработанные специально для использования в промышленных лабораториях. Возможность производить запись спектров пером экономит время, позволяет записывать несколько кривых на одном и том же листе бумаги разноцветными чернилами, избавляет от необходимости покупать и обрабатывать фотобумагу, а также от необходимости устанавливать аппаратуру в темной комнате.

Дополнение редактора II

В качестве примера вполне современной, полностью автоматизированной установки для исследования спектров абсорбции в инфракрасной области приведем описание двухлучевого инфракрасного спектрометра UR-10, выпущенного в 1956 г. народным предприятием «Карл Цейсс» в Германской Демократической Республике.

Принципиальная схема этого прибора показана на рис. VIII. Излучение источника *a* (сильного стержня «Глобар», накаливаемого током в 10 а) делится системами зеркал 1, 2, 3, и 1', 2', 3' на два пучка. Один из них проходит через кювету *b* с исследуемым веществом и далее попадает на зеркала 4 и 5; другой проходит через кювету *c* с эталоном сравнения или растворителем и затем направляется на зеркала 4', 5', 6'. Диск *d*, приводимый во вращение мотором *M*₁, имеет два сектора отражающих и два сектора вырезанных (пропускающих излучение). Как нетрудно видеть из рисунка, благодаря этому на вогнутое зеркало 7 направляются поочередно пучки, прошедшие через кюветы *b* и *c*. Эти пучки после отражения от зеркала 7 и 8 проходят через предварительное монохроматизирующее устройство *f* (фильтры и зеркала) и концентрируются на входной щели монохроматора *h*, освещаемой попеременно то одним, то другим пучком. На щели укреплен коллективная линза *g* из бромистого калия.

Монохроматор построен по схеме Литтрова (автоколлимационной). Прошедший через щель *h* свет направляется зеркалом 9 на вогнутое зеркало *i* и далее параллельным пучком на одну из трех 60-градусных призм, укрепленных на столике *j*; затем он отражается зеркалом *k*, проходит снова через приз-

му и собирается зеркалом i в спектр в плоскости выходной щели l (после отражения от зеркала 10). При повороте зеркала k спектр смещается вдоль щели, вырезающей из него очень узкий участок. Это почти монохроматическое излучение направляется зеркалом 11 на приемник m (термостолбик с чувствительностью 7—8 в/вт и постоянной времени около 30 мсек).

Если бы интенсивность обоих пучков, освещающих поочередно входную щель монохроматора, была строго одинакова, то величина термо-э.д.с., возникающей в приемнике, не менялась бы при переходе от одного пучка к другому. Если же эти интенсивности различны, то в термо-э.д.с. приемника возникает переменная составляющая, которая усиливается ламповым усилителем n , выходной ток которого через фазовый детектор, работающий синхронно с модулирующим зеркалом d , воздействует на сервомотор M_2 , перемещающий

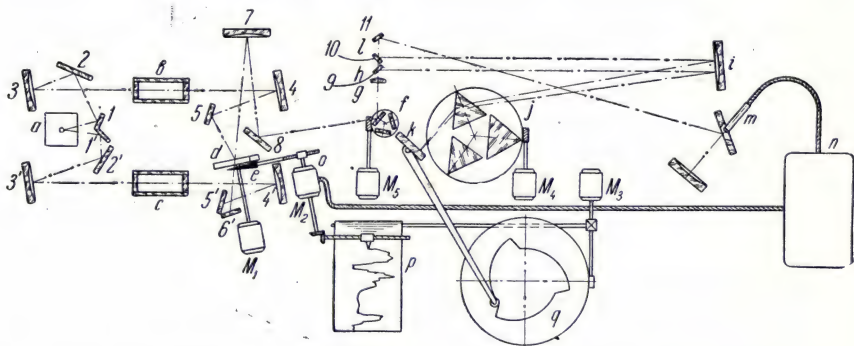


Рис. VIII. Принципиальная схема автоматического инфракрасного спектрофотометра UR-10.

в ту или иную сторону специальную диафрагму e до тех пор, пока пучки не уравниваются и переменная составляющая не обратится в нуль. Перемещения этой диафрагмы передаются перу самописца p , перемещения которого по бумаге соответствуют, таким образом, пропусканию исследуемого вещества в соответствующей области спектра. Тщательный расчет диафрагмы и индивидуальный контроль ее для каждого выпускаемого прибора позволяют гарантировать линейность работы этого устройства с точностью до 1%. Постоянную времени устройства можно менять в широких пределах в зависимости от условий работы прибора.

Зеркало k поворачивается мотором M_3 , который приводит также во вращение барабан самописца и осуществляет таким образом перемещение бумаги, на которой регистрируется спектр, по оси длин волн. При этом, однако, поворот зеркала осуществляется с помощью специального кулачкового механизма q , очень точно рассчитанного по кривой дисперсии соответствующей призмы, так что для любой призмы осуществляется линейность шкалы длины волн.

Три призмы, находящиеся на столике прибора j , изготовлены из синтетических кристаллов LiF , NaCl и KBr . Каждая из них работает в той области спектра, где применение ее наиболее выгодно: первая — в области до 6 μ , вторая — от 6 до 15 μ , третья — от 15 до 25 μ . Поворот столика и включение в ход лучей соответствующей призмы осуществляется автоматически с помощью мотора M_4 в тот момент, когда регистрируемый спектр подходит к соответствующей области. Одновременно мотор M_5 поворачивает соответственным образом предварительное монохроматизирующее устройство f .

Столик с призмами заключен в герметический кожух, снабженный установкой, которая откачивает воздух в кожухе, очищает его от пыли, высушивает и поддерживает внутри кожуха постоянную температуру в 30°C . Благодаря этому довольно значительный температурный коэффициент показателя преломления призм не оказывает вредного влияния на точность отсчета длин

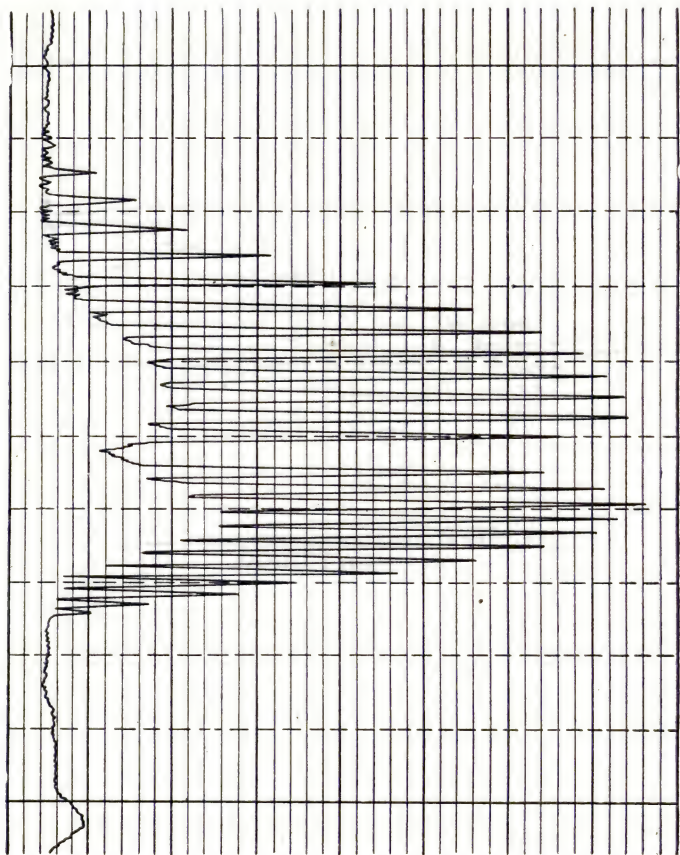


Рис. IX. Образец регистрограммы, снятой на спектрофотометре UR-10.

Полоса поглощения HCl вблизи $3,46\text{ м}$. По оси ординат — волновые числа; по оси абсцисс — значения пропускания. Координатные линии впечатаны прибором соответственно через 10 см^{-1} и 2% пропускания.

волн. Вместе с тем эта установка призм полностью устраняет опасность неправильной юстировки, всегда существующую при ручной установке, и предохраняет полированные поверхности в высшей степени гигроскопических призм от повреждения атмосферной влагой и пылью.

Регистрация спектра производится на ленте вошеной бумаги шириной 100 мм без предварительно напечатанной сетки координат. Эта сетка (рис. IX)

и соответствующие цифровые данные впечатываются на каждой регистрограмме самим пишущим устройством, что исключает ошибки, могущие возникнуть вследствие проскальзывания или неточного вкладывания обычно применяющейся бумаги с заранее напечатанной координатной сеткой. Воспроизводимость данных о пропускаемости в данном приборе составляет несколько десятых процента, что соответствует при записи нескольким десятым миллиметра. Описанная система регистрации спектра позволяет менять при измерении скорость протягивания бумажной ленты и масштаб регистрограммы без закладывания новых формуляров.

Разрешающая сила прибора A , точность отсчетов G (отношение сигнала к уровню шумов) и скорость регистрации K связаны по Люфту [Angew. Chemie 19, 2 (1947)] приближенным соотношением

$$A^4 \cdot G^2 \cdot K = \text{const.}$$

Отсюда ясно, что для реализации полной разрешающей силы и достижения высокой точности необходимо скорость регистрации сделать достаточно малой. В тех случаях, когда высокая разрешающая сила и предельная точность

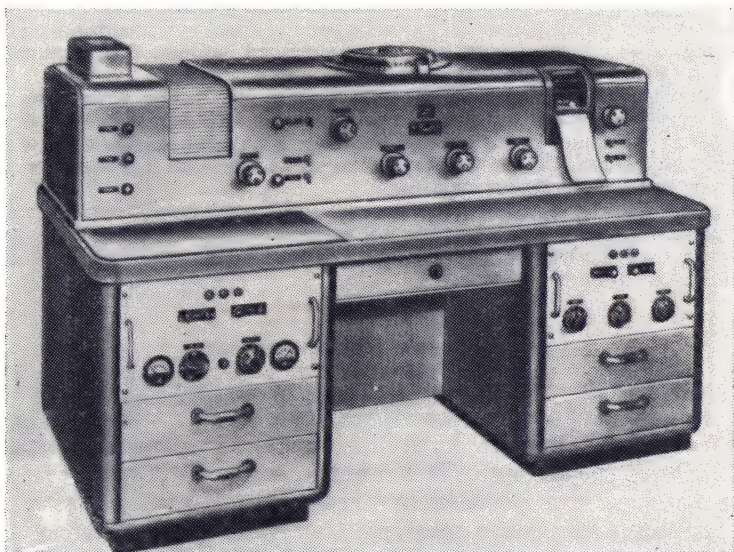


Рис. X. Общий вид прибора UR-10.

необходимы, можно скорость регистрации увеличить, а щели прибора открыть более широко. В приборе UR-10 скорость регистрации можно изменять в отношении 1 : 100, а ширину щелей в отношении 1 : 8.

Вообще говоря, нет необходимости сохранять постоянную точность отсчета во всей регистрируемой спектральной области. В каждом спектре абсорбции существуют пустые места, т. е. участки, в которых нет полос поглощения или они очень нерезки. В этих местах точность отсчета может быть понижена, а скорость регистрации соответственно увеличена. В приборе UR-10 это согласование скорости регистрации с характером спектра осуществляется автоматически. Когда сигнал в цепи сервомотора достигает определенного, заранее устанавливаемого уровня, что является признаком отста-

вания регистрирующего устройства, специальный замедлитель снижает скорость регистрации настолько, что регистрирующая система оказывается снова в состоянии следить за всеми деталями спектра. При начале измерения устанавливается сравнительно высокая степень регистрации; в дальнейшем при прохождении спектра замедлитель автоматически устанавливает оптимальную скорость регистрации.

Очень часто детальному исследованию подлежат только отдельные участки спектра, в которых лежат интересующие исследователя полосы. Для отбора этих участков в приборе UR-10 имеется специальное программирующее устройство. На круговой шкале длин волн, которая видна на рис. X в верхней части прибора, имеется 130 выдвижных контактов. Выдвигая те или иные из них, можно заранее задать программу работы прибора, т. е. установить те участки спектра, в которых будет производиться медленная и точная регистрация. Не представляющие интереса промежуточные участки спектра проходятся очень быстро и без регистрации.

Можно также в любой момент, даже во время регистрации, в течение нескольких секунд установить прибор на желательную длину волны. Этот быстрый ход может осуществляться в обоих направлениях, так что всегда можно повторить регистрацию особо интересного участка спектра.

После снятия всей регистрограммы прибор снова оказывается в исходном положении, т. е. подготовленным для дальнейшей работы. Этим исключается затрата времени на обратный ход прибора.

Автоматизация прибора настолько полная, что после установки желательных условий съемки прибор не требует никакого дальнейшего обслуживания; после окончания съемки прибор автоматически выключается и дает акустический сигнал. По данным фирмы за восьмичасовой рабочий день может быть снято от 10 до 50 спектрограмм.

Для массовой обработки регистрограмм рекомендуется применение специальных машин для каталогизации и идентификации спектров, а также автоматических счетных машин для решения систем уравнений при многокомпонентном спектральном анализе.

ПРИМЕНЕНИЕ СВЕТОФИЛЬТРОВ

В ряде случаев может оказаться желательным, не прибегая к описанным выше спектрометрам, применение которых иногда затруднительно, оценить хотя бы приблизительно используемое инфракрасное излучение. Описанные ниже фильтры позволяют выделять более или менее широкие спектральные участки.

Устранение видимого спектра. Не существует и не может существовать фильтра, который бы точно устранял видимый спектр до длинноволновой границы чувствительности глаза и обладал высокой пропускательностью непосредственно за этой границей, в ближайшей инфракрасной области. Это объясняется тем, что свойства вещества изменяются непрерывно и граница видимого спектра при $0,76 \mu$, как уже неоднократно указывалось, является только условной. Поэтому все многочисленные решения этой задачи имеют только приближенный характер.

Фильтры Рэттен, Ильфорд и Агфа, состоящие из окрашенной желатины, уже давно находят широкое применение в инфракрасной фотографии (рис. 85). Однако цена этих фильтров возрастает с увеличением их размеров и, кроме того, они не выдерживают

высокой температуры вблизи интенсивных источников излучения. Автор часто пользовался черным целлофаном толщиной около 0,04 мм. Он является весьма практичным материалом благодаря умеренной цене, позволяющей легко заменять испорченные фильтры, и способности принимать любые формы. Накладывая друг на друга три или четыре слоя, можно получить значительные оптические плотности в видимом свете (при рассматривании через такой фильтр солнце имеет вид диска весьма малой яркости)

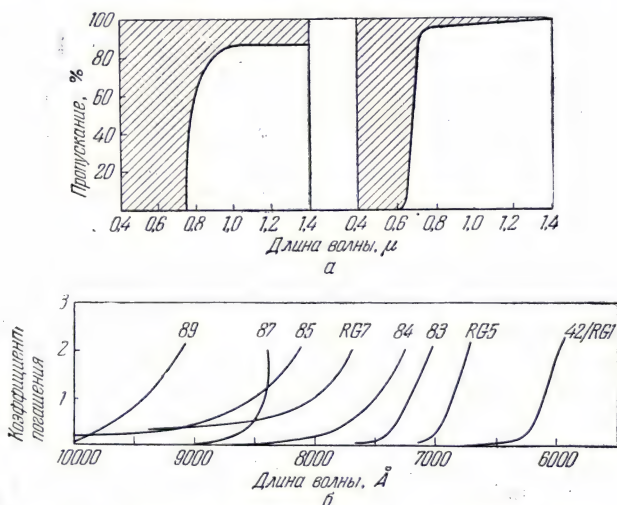


Рис. 85. Кривые пропускания и поглощения фильтров, предназначенных для частичного или полного устранения видимого спектра:

а — фильтр Рэттена № 87, красное стекло Шотта RG5 толщиной 2 мм; б — фильтры Агфа.

без чрезмерного ослабления инфракрасного излучения (рис. 86). Впрочем, целлофан, по-видимому, слегка поляризует инфракрасные лучи, что дает дополнительный эффект ослабления при неправильной ориентировке совмещенных слоев (кривые 2 и 3). Описанные Дювалем и Леконтом гематоксилиновые фильтры обладают большой механической прочностью, высокой пропусканием в инфракрасной области и весьма полно устраняют видимый свет. Черные стекла, окрашенные окисью марганца типа манганал, мраморит или руберол, пропускают лишь весьма немного видимого света (рис. 87), но при неравномерном нагреве они лопаются и, кроме того, трудно обрабатываются. В частности, они сильно нагреваются вблизи прожектора, и капельки дождя, например, легко могут вызвать растрескивание стекла. Вспомним, наконец, старый фильтр, состоящий из раствора йода в сероуглероде или четыреххлористом углероде, обладающий повышенным пропусканием

в области свыше $8\text{ }\mu$ (рис. 88). Можно использовать также тонкие пленки асфальта, полученные испарением его раствора. Эти пленки, состоящие из смеси углеводородов, практически не поглощают

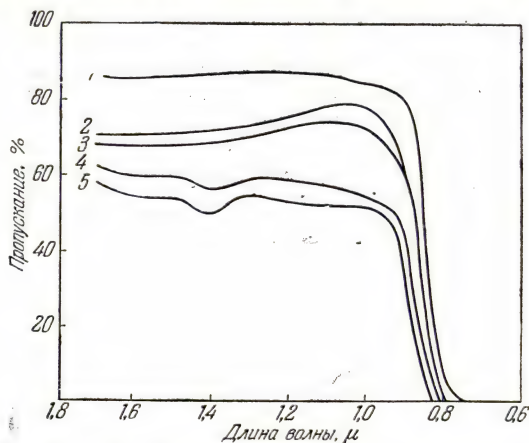


Рис. 86. Кривые пропускания черного целлофана:

1 — пленка толщиной $0,05\text{ мм}$; 2 — две пленки (оси параллельны); 3 — две пленки (оси скрещены); 4 — три пленки; 5 — четыре пленки (по Леконту и Фрейману).

в близкой инфракрасной области, но и видимый спектр также поглощается ими не так полно, как другими фильтрами.

Шенк, Ходж, Моррис, Пиккет и Броде [51] рекомендуют пользоваться пластмассовыми фильтрами, которые могут противосто-

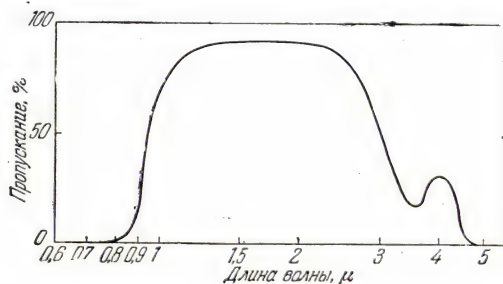


Рис. 87. Кривая пропускания стекла манганал при толщине $2,35\text{ мм}$ [49].

ять атмосферным влияниям, резким колебаниям температуры, интенсивным световым излучениям и нагреванию до 120° . В работе этих авторов содержатся все необходимые указания, а также список красителей, поглощающих видимое излучение. Наиболь-

ший интерес для получения резкой границы поглощения видимого спектра представляют diaзокрасители, замещенные в положениях 1—4 нафталинового ядра. Во многих работах, в частности в статье Блоу и др. [52], отмечается значение пленок из полимеризованного поливинилового спирта, непосредственно окрашенных соответствующим красителем. Вблизи $\lambda = 0,9 \mu$ коэффициент пропускания изменялся от 3 до 82%, а доля пропущенного видимого света была крайне мала (от $3,4 \cdot 10^{-6}$ для наиболее прозрачных до $4,5 \cdot 10^{-10}$ для наиболее плотных фильтров). Другие фильтры с коэффициентом пропускания не больше 1% в области длин волн короче 1μ и достигая 75% при 2μ , изготавливаются из продуктов полимеризации фурана и полимеров, обработанных обезвоживающими веществами. Эти же авторы указывают, что сульфид серебра поглощает все лучи от $0,4$ до 1μ и хорошо пропускает в области от 1 до 3μ .

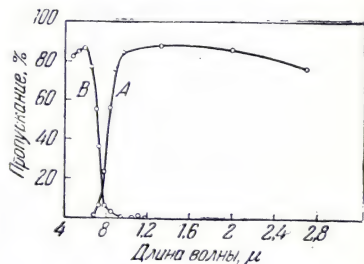


Рис. 88. Кривые пропускания фильтров:

A — фильтр для устранения видимого света (раствор пода в четыреххлористом углероде толщиной 5 мм); B — фильтр для устранения инфракрасных лучей (водный раствор железозаммачных квасцов толщиной 18 мм) [50].

Эти исследования фильтров, поглощающих всю видимую область спектра и пропускающих различные участки близкой инфракрасной области, представляют непосредственный интерес для военного дела. Поэтому обычно результаты подобных, весьма тщательных исследований остаются неопубликованными и при разработке этой проблемы есть опасность открыть уже известные истины.

Наконец, укажем на большое число различных комбинаций из окрашенных стекол. Их описание не кажется нам особенно полезным, поскольку изготовители сообщают характеристики этих стекол в прилагаемых паспортах. В гл. 7 дано более подробное описание спектров поглощения стекол различного состава¹⁾. Некоторые авторы предлагали использовать весьма различное поведение «поляроидов» в разных частях спектра. Они хорошо поляризуют видимый свет, но степень поляризации уменьшается по мере перемещения в длинноволновую область. Некоторые образцы поляризуют 5% излучения при $1,4 \mu$, тогда как другие уже совершенно неэффективны, начиная с $0,8 \mu$. Во всяком случае два скрещенных поляроида устраняют большую часть видимого света при незначительном поглощении инфракрасного.

¹⁾ Для выделения ближайшей (фотографической) инфракрасной области рекомендуются светофильтры из стекол марок ИКС-1, ИКС-2 и ИКС-3, выпускаемых советской промышленностью. Ниже (стр. 172) приводятся значения показателя поглощения этих стекол (E_λ) и коэффициента про-

Устранение инфракрасных лучей. Задача заключается в создании фильтров, которые не поглощают видимой области спектра и обладают слабой пропускаемостью после 0,8 μ . Для этой цели уже давно применяли водный раствор сульфата меди в виде слоя толщиной 1 см (10 см³ насыщенного раствора сульфата меди при 22° разбавляют в 120 см³ воды) (рис. 89). С увеличением концентрации растворенной соли возрастает поглощение в инфракрасной области, но все усиливающаяся голубая окраска раствора может помешать использованию фильтра в видимой области. Приведем составы других аналогичных жидких фильтров: 5%-ный водный раствор CuCl_2 толщиной 2 см или смесь CuCl_2 с сульфатом кобальта, сульфатом аммония или бихроматом калия (Кобленц); первый фильтр полностью поглощает длины волн больше 0,7 μ . Пфунд указывает, что сульфат меди выгодно заменить двойной сернокислой солью закисного железа и аммония (соль Мора).

пускания соответствующих светофильтров τ_λ толщиной в 1 и 2 мм, с учетом потерь на отражение.

Полные характеристики этих стекол см. в «Каталоге цветного стекла», выпущенном оптико-механической промышленностью.

$\lambda(\mu)$	ИКС-1				ИКС-2				ИКС-3			
	E_λ	τ_λ для		E_λ	τ_λ для		E_λ	τ_λ для	E_λ	τ_λ для		E_λ
		d=1 мм	d=2 мм		d=1 мм	d=2 мм				d=1 мм	d=2 мм	
400	0,84	0,14	0,019	4,1	$<10^{-4}$	$<10^{-8}$	$>3,0$	$<10^{-3}$	$<10^{-6}$	$<10^{-3}$	$<10^{-6}$	$<10^{-6}$
450	$>3,0$	$<10^{-3}$	$<10^{-6}$	$>3,0$	$<10^{-3}$	$<10^{-6}$	$>3,0$	$<10^{-3}$	$<10^{-6}$	$<10^{-3}$	$<10^{-6}$	$<10^{-6}$
500	$>3,0$	$<10^{-3}$	$<10^{-6}$	$>3,0$	$<10^{-3}$	$<10^{-6}$	$>3,0$	$<10^{-3}$	$<10^{-6}$	$<10^{-3}$	$<10^{-6}$	$<10^{-6}$
550	$>3,0$	$<10^{-3}$	$<10^{-6}$	$>3,0$	$<10^{-3}$	$<10^{-6}$	$>3,0$	$<10^{-3}$	$<10^{-6}$	$<10^{-3}$	$<10^{-6}$	$<10^{-6}$
600	2,19	0,0059	$4 \cdot 10^{-6}$	$>3,0$	$<10^{-3}$	$<10^{-6}$	$>3,0$	$<10^{-3}$	$<10^{-6}$	$<10^{-3}$	$<10^{-6}$	$<10^{-6}$
650	1,83	0,013	0,0002	$>3,0$	$<10^{-3}$	$<10^{-6}$	$>3,0$	$<10^{-3}$	$<10^{-6}$	$<10^{-3}$	$<10^{-6}$	$<10^{-6}$
700	1,40	0,036	0,0014	2,4	0,0036	$9 \cdot 10^{-5}$	$>3,0$	$<10^{-3}$	$<10^{-6}$	$<10^{-3}$	$<10^{-6}$	$<10^{-6}$
750	0,92	0,12	0,013	1,57	0,024	0,0007	2,84	0,0014	2 $\cdot 10^{-5}$	0,0014	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
800	0,53	0,27	0,079	0,94	0,10	0,012	1,59	0,026	0,0006	0,026	0,0006	0,0006
850	0,29	0,47	0,24	0,67	0,19	0,042	0,92	0,12	0,013	0,12	0,013	0,013
900	0,16	0,63	0,44	0,36	0,40	0,17	0,49	0,30	0,10	0,30	0,10	0,10
950	0,09	0,74	0,60	0,20	0,58	0,36	0,27	0,49	0,26	0,49	0,26	0,26
1000	0,05	0,81	0,72	0,12	0,69	0,52	0,16	0,63	0,44	0,63	0,44	0,44
1500	0,01	0,89	0,87	0,036	0,84	0,78	0,029	0,85	0,80	0,85	0,80	0,80
2100	0,01	0,89	0,87	0,032	0,85	0,79	0,028	0,85	0,80	0,85	0,80	0,80
2700	0,04	0,83	0,76	0,045	0,82	0,74	0,045	0,82	0,74	0,82	0,74	0,74
3000	0,10	0,72	0,57	0,13	0,68	0,50	0,13	0,68	0,50	0,68	0,50	0,50

Следует только иметь в виду, что приводимые в этом каталоге данные характеризуют лишь средние свойства стекол той или иной марки, фактически же характеристики для различных плавок могут от этих средних данных несколько отличаться. Поэтому при точных расчетах следует руководствоваться либо заводскими паспортами на каждый образец, либо собственными точными измерениями. (Прим. ред.)

Кривая *C* на рис. 89 изображает ход пропускания насыщенного раствора соли Мора при 22° в слое толщиной 1 см. Раствор готовят на холоду во избежание окисления железа в трехвалентное (окисление можно обнаружить по изменению цвета раствора из зеленого в желтый). При построении кривой *C* учитывалось только собственное поглощение растворителя, тогда как кривая *B* на рис. 88 учитывает суммарный эффект (вода + раствор). Пфунд указывает, что такой фильтр, даже толщиной 5 см, имеет лишь бледно-зеленый цвет в видимом свете, несмотря на весьма сильное

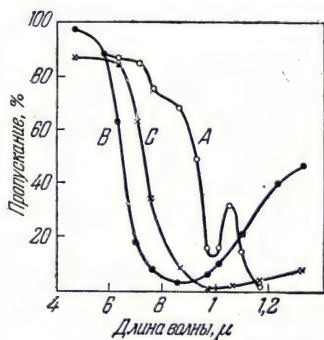


Рис. 89. Фильтры для устранения видимого спектра:

A — слой воды толщиной 5 см; *B* — раствор сульфата меди в воде; *C* — раствор железосаммиачных квасцов (кривые *B* и *C* не учитывают собственного поглощения воды) [50].

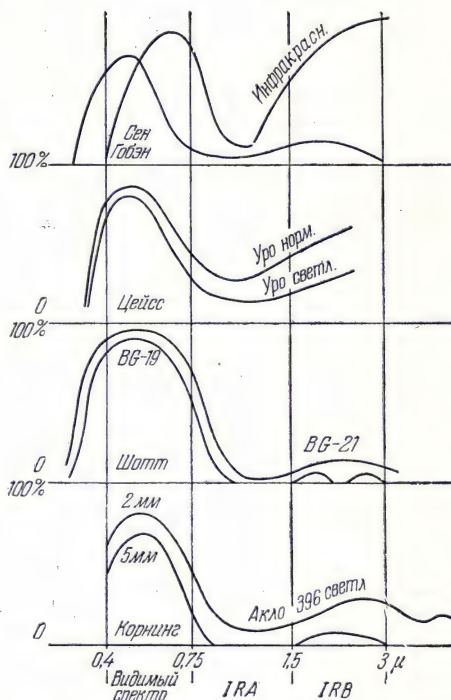


Рис. 90. Стекла, устраняющие тепловое излучение [53].

поглощение инфракрасных лучей. Для поглощения инфракрасных лучей разрабатывались специальные сорта стекол (стекло Крукса и др.). Этот вопрос особенно важен в тех случаях, когда необходимо защитить глаза работающих с раскаленными телами (автосварщики, литейщики и т. п.), так как интенсивные пучки инфракрасных лучей могут вызвать серьезные поражения (рис. 90)¹.

¹ Из числа стекол, производимых советской оптико-механической промышленностью, в качестве теплозащитных рекомендуются стекла СЗС-14, СЗС-5 и СЗС-16 (термически устойчивое). В приведенной ниже таблице для ряда длин волн даны значения показателя поглощения этих

Выделение определенных спектральных участков в инфракрасной области. *Интерференционные фильтры* имеют максимум пропускания при частотах $2n\nu_0$ или $n\nu_0$ в зависимости от того, работает ли фильтр на отражение или пропускание (n —ряд последовательных целых чисел, ν_0 —основная частота). Промежуточные минимумы равны нулю для отражения и близки к нулю для пропускания. Фильтр, работающий на отражение, состоит из диэлектрика (LiF , MgF_2 , ...) определенной толщины, нанесенного на толстый зеркальный слой металла. Свободная поверхность диэлектрика покрывается изотропной тонкой пленкой полупроводника (хром, алюминий и т. д.), обладающей правильно выбранным сопротивлением. Хедли и Деннисон [54], разработавшие теорию этих фильтров, указывают, например, что если основной максимум лежит при $13,9 \mu$, то в видимой области наблюдаются семь полос, соответствующих нечетным обертонам от 21 до 33 порядка. При косом освещении эти фильтры дают поляризованное излучение.

Рассмотрим фильтры, основанные на *рассеянии и поглощении света*. Тонкостенная стеклянная кювета с водой, толщиной 1 см, совершенно непрозрачна для длин волн, больших $1,4 \mu$. Понятно, что непрозрачность стекла сильно зависит от его состава: обычно

стекло (E_λ) и коэффициента пропускания соответствующих фильтров τ_λ с учетом потерь на отражение.

$\lambda(\mu)$	СЗС-14			СЗС-5			СЗС-16		
	E_λ	τ_λ при толщине		E_λ	τ_λ при толщине		E_λ	τ_λ при толщине	
		$d=2 \text{ мм}$	$d=5 \text{ мм}$		$d=2 \text{ мм}$	$d=5 \text{ мм}$		$d=2 \text{ мм}$	$d=5 \text{ мм}$
400	0,009	0,88	0,83	0,03	0,80	0,65	0,05	0,72	0,51
450	0,02	0,83	0,58	0,03	0,80	0,65	0,04	0,76	0,57
500	0,013	0,86	0,79	0,03	0,80	0,65	0,03	0,80	0,65
550	0,014	0,86	0,78	0,04	0,76	0,57	0,04	0,76	0,57
600	0,023	0,82	0,70	0,09	0,60	0,32	0,07	0,66	0,41
650	0,05	0,72	0,51	0,15	0,46	0,16	0,12	0,52	0,23
700	0,09	0,60	0,32	0,26	0,27	0,046	0,20	0,36	0,091
750	0,17	0,42	0,13	0,36	0,17	0,014	0,30	0,23	0,029
800	0,26	0,27	0,09	0,46	0,11	0,0046	0,39	0,15	0,010
850	0,38	0,16	0,01	0,54	0,078	0,0018	0,47	0,105	0,004
900	0,50	0,09	0,003	0,59	0,060	0,001	0,54	0,076	0,0018
950	0,64	0,05	0,0005	0,62	0,055	0,0007	0,57	0,066	0,0013
1000	0,77	0,03	0,0001	0,65	0,046	0,0005	0,61	0,0055	0,0008
1500	0,79	0,02	0,0001	0,41	0,14	0,008	0,31	0,22	0,026
2000	0,51	0,09	0,002	0,28	0,25	0,036	0,21	0,35	0,081
2500	0,39	0,15	0,01	0,28	0,25	0,036	0,15	0,46	0,16
3000	0,71	0,03	0,0003	0,50	0,09	0,003	0,32	0,21	0,023

Исчерпывающие характеристики как этих, так и всех других цветных стекол, выпускаемых нашей промышленностью, можно найти в специальном «Каталоге цветного стекла». (Прим. ред.)

стекло толщиной от 1 до 4 см лишь весьма мало прозрачно для излучений с длиной волны больше 3 μ . Покровное стекло микроскопа совершенно непрозрачно для длин волн, больших 8 μ . Прекрасные фильтры могут быть получены путем нанесения тонкого слоя окиси магния, цинка, селена и т. п. на подложку, прозрачную для исследуемого излучения (очень тонкое стекло, флюорит, каменная соль и т. п.). Такой слой легко можно нанести путем сжигания магниевой проволоки¹⁾, возгонки цинковой проволоки, при помощи дуги между цинковыми электродами или испарением селена. Положение коротковолновой границы пропускания такого фильтра определяется величиной частиц и толщиной слоя (рис. 91). Устранение видимого спектра (и частично инфракрасного) происходит в результате рассеяния света. Напротив, достаточно длинные инфракрасные волны проходят через такой фильтр, не претерпевая заметного рассеяния. Это явление позволяет определить величину частиц путем исследования инфракрасного спектра. В случае весьма мелких частиц получают кривую типа А (рис. 92), которая характеризуется весьма малым ослаблением инфракрасных волн с длиной в несколько микрон и резкой коротковолновой границей пропускания. Если к очень мелким частицам примешаны более крупные, то пропускание коротких волн увеличивается, а длинных — уменьшается (кривая В). Наконец, в случае весьма крупных

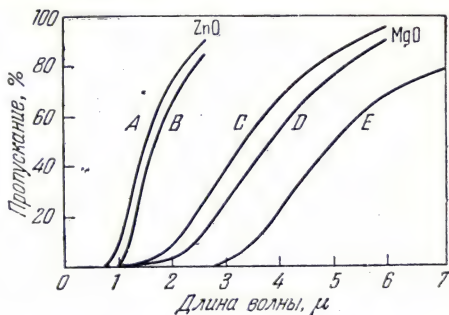


Рис. 91. Кривые пропускания различных слоев из мелких порошков окиси цинка и магния [55].

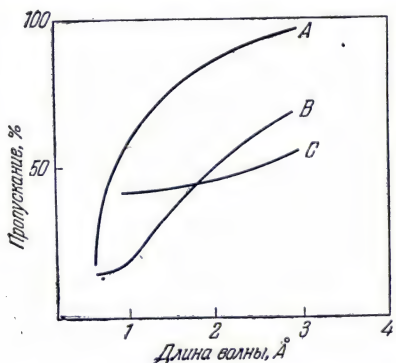


Рис. 92. Кривые пропускания порошков, состоящих из частиц различного размера:

А — весьма мелкие частицы; В — смесь очень мелких частиц с более крупными; С — очень мелкие частицы [56].

частиц пропускание вдоль спектра изменяется слабо (кривая С).

В ряде случаев для учета количества излучения, рассеянного в спектрометре, в астрономических и других исследованиях полезно

¹⁾ Для этого нужно «задымить» поверхность окисью магния. (Прим. ред.)

убрать излучение с значительно большими длинами волн. Для этой цели можно воспользоваться фильтрами из флюорита,

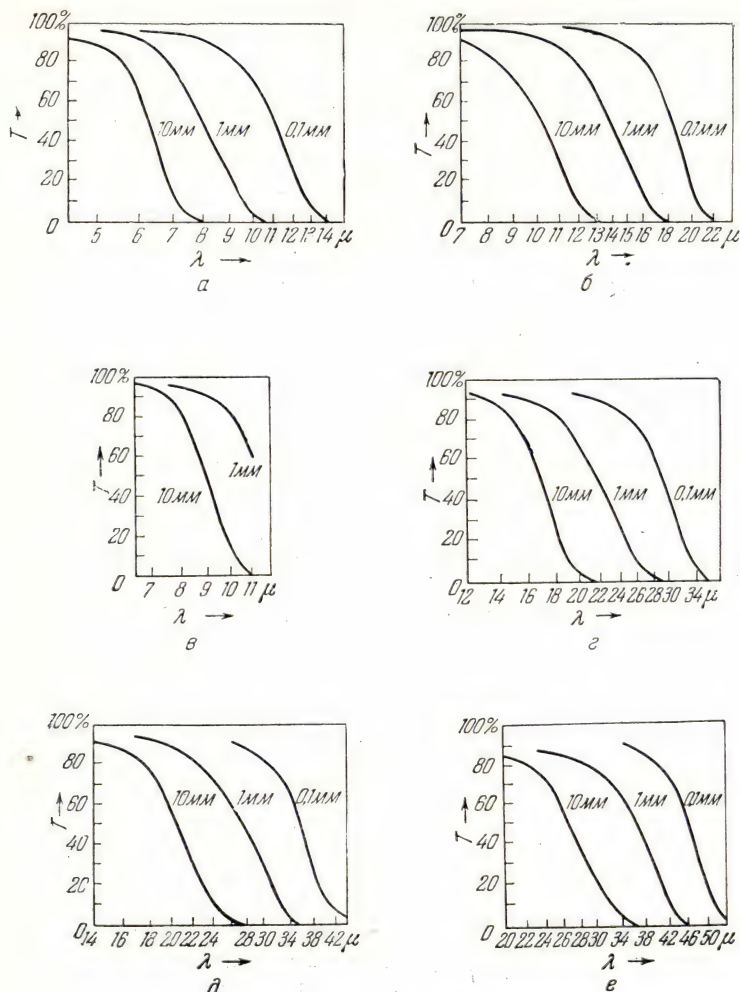


Рис. 93. Кривые пропускания различных фильтров:
 а — фтористый литий; б — фтористый натрий; в — фтористый кальций; г — хлористый натрий; д — хлористый калий; е — бромистый калий [43].

каменной соли и селвина, которые при толщине 1 см совершенно непрозрачны для длин волн, больших соответственно 8, 18 и 22 μ . Для многих практических работ весьма полезно знать величину

пропускания часто применяющихся веществ, которые пригодны для изготовления простых и весьма удобных в работе фильтров. На рис. 93 и 94, взятых из неоднократно цитированного обзора Черни и Рёдера [43], показаны кривые пропускания LiF , NaF , CaF_2 , NaCl , KCl , KBr и кристаллического кварца с поверхностями, перпендикулярными оптической оси (для кварца с поверхностями, параллельными оптической оси, не изменяются положения максимумов). Большой интерес в области длин волн, больших 20 μ , представляют фильтры из солей таллия, однако они пока

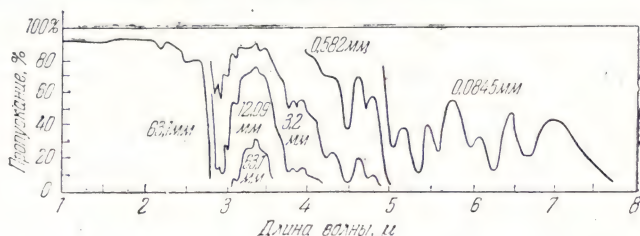


Рис. 94. Кривые пропускания кристаллического кварца с поверхностями, перпендикулярными к оптической оси.

еще малодоступны. Например, пластинка из бромидистого таллия (42% TlBr и 58% TlI) толщиной 2 мм пропускает 0% при 0,5 μ , 50% при 1 μ и около 67% в области от 2 до 30 μ ; начиная от 30 μ , поглощение непрерывно возрастает, достигая 100% при 70 μ .

Замечательными свойствами хлористого серебра являются его низкая температура плавления (455° С), высокая пластичность и прочное сцепление со стеклом и металлами. Кремерс (1946 г.) описал новый способ изготовления больших оптических пластин, линз, призм и т. п. из крупных монокристаллов, отожженных при 400°, при котором нет необходимости прибегать к последующей полировке. Пропускание изготовленных этим методом пластинок толщиной в несколько миллиметров достигает около 80% вплоть до 20 μ , затем падает примерно до 50% при 24 μ , тогда как пропускание пластинок, полученной из охлажденного слитка, часто не превышает 35% при толщине около 1 мм. С целью увеличения пропускания путем уменьшения отражательной способности была сделана попытка найти вещество с показателем преломления 1,41, пригодное для покрытия хлористого серебра слоем с оптической толщиной $\lambda/4$. Если бы это условие было выполнено для 9,3 μ , то коэффициент отражения в области между 7 и 14 μ был бы уменьшен до среднего значения 1,1% (Хаймен и Биллингс, 1947 г.). Для предохранения от соляризации и потускнения хлористое серебро необходимо покрыть защитным слоем. Сульфидирование

с последующим нанесением слоя трехсернистой сурьмы или селена методом катодного распыления или слоя гильсонита (с сульфидированием или без него, с селеном или без селена) дает хорошие результаты, не вызывая заметного увеличения поглощения в инфракрасной области. Так как показатель преломления трехсернистой сурьмы выше, чем у хлористого серебра, то от такой обработки нельзя ожидать повышения пропускания.

В области длин волн, больших $20\text{ }\mu$, окошки можно изготавливать из парафина (рис. 95); эти окошки одновременно служат фильтрами, поглощающими всю видимую и близкую инфракрасные области. Значительное поглощение в близкой инфракрасной области обнаруживают тонкие листочки целлулоида, покрытые слоем парафи-

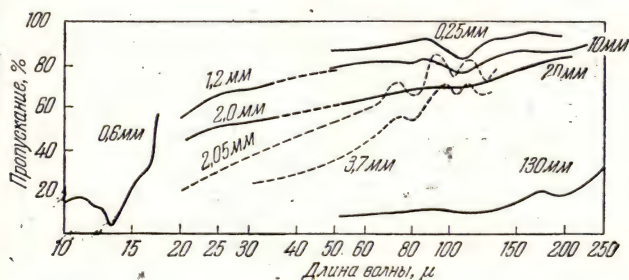


Рис. 95. Кривые пропускания парафина:
сплошная кривая — образец с температурой плавления $68-72^{\circ}\text{C}$; пунктирная кривая — образец с температурой плавления $42-44^{\circ}\text{C}$ [43].

на путем простого погружения в расплавленный парафин. Кварц снова становится «прозрачным» около $50\text{ }\mu$. Фильтры из кварцевых пластинок, покрытых сурьмяной чернью с подходящим размером частиц, полностью поглощают в близкой инфракрасной области, но хорошо пропускают около $50\text{ }\mu$. Для работы в далекой инфракрасной области можно использовать фильтры из черной шелковой бумаги (толщиной $0,025\text{ мм}$) или даже обычной черной фотобумаги; такие фильтры поглощают близкую и среднюю инфракрасные области спектра.

Укажем также на фильтры Христиансена, состоящие из множества частиц правильно выбранного и одинакового размера, взвешенных в жидкости с определенным показателем преломления. Такая система избирательно пропускает излучение, для которого показатели преломления жидкости и частиц одинаковы. На рис. 96, б приведены кривые дисперсии для каменной соли и сероуглерода. Точка пересечения этих кривых соответствует длине волны $5,5\text{ }\mu$, для которой фильтр обладает максимумом пропускания. Изменяя величину частиц и природу жидкости, можно получить различные полосы пропускания (см. рис. 96

и 97). Недостатком фильтров Христиансена является сильная зависимость их свойств от температуры, изменение которой вызывает смещение зон пропускания.

Отметим также, что фильтры Христиансена можно изготовить путем простого осаждения сильно измельченного твердого вещества на подложку, прозрачную в области использования фильтра. Вследствие аномальной дисперсии многих твердых веществ в инфра-

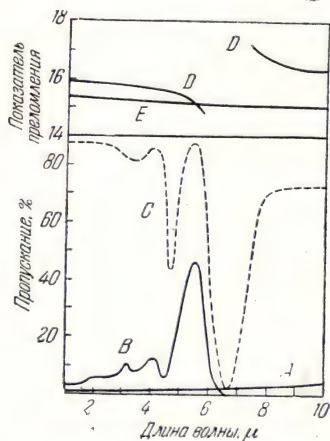


Рис. 96. *а* — кривые пропускания фильтров Христиансена; *б* — кривые дисперсии; *А* — порошок сухой каменной соли; *В* — порошок хлористого натрия, взвешенный в сероуглероде; *С* — чистый сероуглерод; *Е* — каменная соль; *Д* — сероуглерод [57].

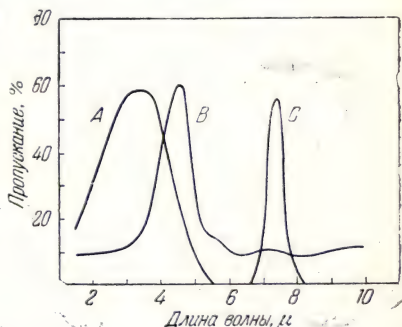


Рис. 97. Кривые пропускания фильтров Христиансена:

А — порошок кварца, взвешенный в смеси из равных частей сероуглерода и четыреххлористого углерода; *В* — порошок кварца в чистом четыреххлористом углероде; *С* — отражательная способность кварца в воздухе [57].

красной области, в некоторых участках спектра показатель преломления довольно часто падает ниже единицы. В таких случаях роль жидкости играет окружающий воздух. Фильтр пропускает длины волн, для которых показатель преломления твердого вещества равен единице.

Показатель преломления хлористого натрия правильно уменьшается с увеличением длины волны. Примерно около 32 μ он достигает единицы, проходит через минимум и возрастает до единицы при 54 μ, а затем резко увеличивается до максимального значения ~8 около 60 μ и медленно падает до единицы. Слой порошка практически полностью поглощает длину волны 54 μ, так что такой фильтр пропускает только участок около 32 μ. (Для примера укажем, что слой NaCl толщиной 55 μ пропускает около 53% при 32 μ и меньше 0,1% при 55 μ.)

Фильтры с самыми различными участками пропускания в области длин волн примерно до 10 μ могут быть изготовлены из

порошков кварца, фтористого лития, окиси магния и т. п., взвешенных в различных жидкостях. Ниже, в табл. 7, приведены длины волн максимумов пропускания в более далекой части

Таблица 7

Фильтр	λ, μ	Фильтр	λ, μ
Кварц	7,3	RbCl	45
LiF	112,2	RbBr	65
MgO	12	RbJ	73
NaCl	(32)	CsCl	50
NaBr	37	CsBr	60
NaJ	49	TlCl	45
KCl	37	TlBr	64
KJ	64	TlJ	90

спектра для фильтров Христиансена, состоящих из порошков, окруженных воздухом (рис. 98).

Пфунд нашел, что хорошие результаты можно получить, например, с фильтрами из порошков кварца или кальцита с диаметром частиц 5—7 μ . В случае кварца полоса пропускания тянется при-

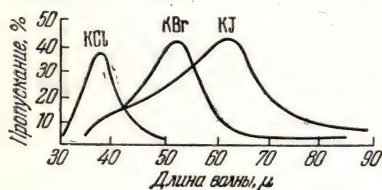


Рис. 98. Кривые пропускания порошковых фильтров Христиансена в воздухе [57].

близительно от 6,5 до 8 μ с резким максимумом при 7,3 μ . Положение коротковолновой границы полосы пропускания такого фильтра определяется рассеянием излучения, а длинноволновая граница задается собственным поглощением вещества. (Мы увидим, что максимум отражения кварца лежит между 8,5 и 10 μ ; он полностью отсутствует для порошкообразного кварца.) Таким

образом, при помощи порошкообразных веществ можно выделить около 20 спектральных участков, тогда как для получения приблизительно такого же результата по методу остаточных лучей необходимо располагать в каждом отдельном случае несколькими крупными кристаллами.

Неизбирательное ослабление инфракрасных лучей. До сих пор мы рассматривали обратную проблему, которая состояла в выделении определенных инфракрасных участков спектра путем устранения других, тогда как теперь речь будет идти о способах равномерного уменьшения интенсивности инфракрасного излучения независимо от длины волны. Следует сразу же указать, что эта задача не может быть решена на всем протяжении инфракрасного спектра при помощи одного фильтра и что мы ограничимся

той частью спектра, для которой этот вопрос представляет наибольший интерес, т. е. областью, прилегающей к видимому спектру и простирающейся примерно до $2,5\mu$.

Для изготовления «серых» (нейтральных) оптических клиньев в этой области естественно пришлось воспользоваться веществами, не обладающими избирательным поглощением. К сожалению, как показали Мекке, Вирлинг и Цобель, оптические клинья, обычно используемые в видимой области и изготавливаемые отложением тонких металлических слоев (обычно платиновых), поглощают в близкой инфракрасной области на 20—30% сильнее, чем в видимой. Наоборот, «серые» клинья, изготовленные с помощью красителей, поглощают в инфракрасной области слабее, чем в видимой. Согласно Шуху, в области между $0,25$ и $2,5\mu$ поглощательная способность тонких слоев платины ($\geq 0,8 m\mu$) с длиной волны уменьшается, а поглощательная способность толстых слоев ($\leq 24,6 m\mu$) увеличивается. Поглощательная способность слоя средней толщины ($\sim 6 m\mu$) почти постоянна и равна 60%. По данным Дежардена и Кавассиласа, поглощательная способность слоев платины на кварце, полученных катодным распылением, увеличивается с длиной инфракрасной волны при любой толщине слоя. Чтобы преодолеть это затруднение, Тиссинг и Геберт предложили покрывать кварц двумя слоями платины, полученными катодным распылением при различных значениях разрежения, напряжения или расстояния до катода. Для нормального слоя, как было сказано выше, пропускание уменьшается с длиной волны, тогда как для другого слоя наблюдается обратная зависимость. Можно также соединить вместе нормальный платиновый клин с клином, изготовленным из слоя сажи соответствующей толщины. Следует заметить, что зачерненные сетки не могут служить нейтральными ослабителями в близкой инфракрасной области, так как обычно их пропускание несколько падает с длиной волны.

ОБЩИЕ СООБРАЖЕНИЯ ОБ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ ИЛИ ОТРАЖЕНИЯ

Съемка спектров поглощения или отражения какого-либо вещества по точкам с визуальным отсчетом показаний прибора всегда очень утомительна и требует нескольких часов. В настоящее время те же измерения осуществляются при помощи самописцев максимум за 30 мин. С катодным осциллографом измерения длятся не больше 1 мин. Автоматическая регистрация не только облегчает и ускоряет измерения, но и обеспечивает гораздо бóльшую точность. Кроме того, она позволяет обнаружить существование представляющих интерес слабых полос поглощения. Этот прием исключает ошибки наблюдения и дает объективную запись, позволяющую подвергнуть опыт обсуждению.

Очень важно заметить, что во всех случаях получают не только положение полос поглощения или отражения, но непосредственно и интенсивность инфракрасных лучей в каждой точке спектра. Самый метод «теплого» обнаружения инфракрасного спектра избавляет от фотометрической обработки или сенситометрической оценки почернений фотопластинок, которых требуют методы фотографической фотометрии.

Зная в каждой точке спектра интенсивность излучения, прошедшего через какое-либо вещество или отраженного от него,

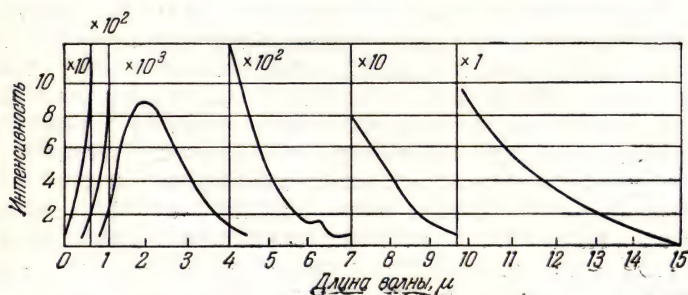


Рис. 99. Распределение энергии в спектре излучения штифта Нерста, полученное при помощи спектрографа с призмой из каменной соли без изменения ширины щели [58].

очень легко, исходя из экспериментальных данных, построить кривые пропускемости или кривые отражения, по оси абсцисс которых отложены длины волн, а по оси ординат — интенсивности прошедшего, поглощенного или отраженного излучения, например, пропускание в процентах для определенного слоя вещества или молекулярный коэффициент поглощения, не зависящий от толщины образца, или процент отражения и т. д. Как уже было сказано выше, некоторые спектрографы последних конструкций записывают непосредственно процент пропускания (или отражения). Нужно заметить, что если исследуются вещества, более или менее рассеивающие инфракрасное излучение, или же исследуются порошки, то будет измеряться полная потеря энергии, обусловленная как поглощением, так и рассеянием. При измерении отражения легче получить истинную отражательную способность. Удобно для сравнения результатов изображать их графически, группируя вместе данные, относящиеся к аналогичным соединениям. На абсциссах изображают положения максимумов поглощения или отражения в длинах волн или частотах, при этом высота черт, указывающих положение максимумов поглощения или отражения пропорциональна интенсивности наблюдаемых полос. В дальнейшем мы встретим многочисленные примеры такого способа графического изображения результатов измерений.

Следует все же заметить, что трудности, возникающие при налаживании аппаратуры, связаны не только с тем, что инфракрасное излучение невидимо, но и с его малой интенсивностью и с быстрым убыванием интенсивности при переходе к большим длинам волн. Два последних обстоятельства в очень большой степени осложняют задачу. На рис. 99 показано, например, что энергия, испускаемая штифтом Нернста вблизи $1,9 \mu$ (максимум испускания), примерно в 2000 раз больше энергии, которая в условиях опыта получается для 12μ .

При помощи тепловых приемников, о которых шла речь выше и которые являются единственно применимыми почти на всем протяжении рассматриваемой области, приходится измерять в спектре разности температур, редко превосходящие $0,001^\circ$, а чаще не превышающие $0,0001$ или одной миллионной доли градуса. Естественно, что применение столь чувствительных приборов наталкивается на известные трудности, особенно в лабораториях, находящихся в городах, и поэтому приходится принимать разные меры предосторожности. Можно сказать, что выбор исследуемой инфракрасной области должен быть частично обусловлен чувствительностью имеющегося приемника.

ГЛАВА 4

СЕЛЕКТИВНЫЕ ПРИЕМНИКИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Селективными, как показывает само наименование, называются приемники, реакция которых во всей области излучений, в которой они могут быть использованы, не пропорциональна энергии получаемых ими излучений. Чувствительность этих приемников различна для разных длин волн, а область спектра, для изучения которой они могут применяться, значительно уже, чем для рассмотренных выше неселективных приемников. Тем не менее, благодаря своей замечательной чувствительности и легкости использования селективные приемники играют первостепенную роль в обнаружении и исследовании инфракрасных излучений.

Наиболее важными *селективными приемниками* являются: фотопластинки, фосфографические слои, фотоэлементы.

§ 13. Фотопластинки

Приведя в предыдущем изложении многочисленные примеры применения инфракрасной фотографии, мы рассмотрели общее действие инфракрасных излучений на чувствительный слой. Здесь необходимо изучить более подробно действие различных длин волн этой области излучений.

СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ФОТОЭМУЛЬСИЙ К ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ

Сенсибилизаторы. Напомним, что основой фотографии является фотохимическая реакция, происходящая в светочувствительном слое под действием поглощаемых им излучений. Излучение с длиной волны большей, чем у зеленого света (примерно $500-550\text{ м}\mu$), не поглощается хлористым, бромистым и иодистым серебром эмульсии, и поэтому обыкновенные пластинки не могут быть использованы для фотографирования в желтых, красных и инфракрасных лучах. Это дает возможность пользоваться в фотолабораториях, как правило, красным освещением, более или менее ярким, но не действующим на обыкновенные эмульсии.

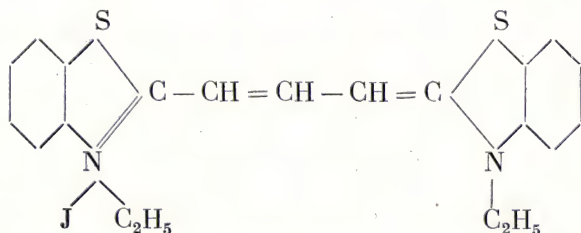
Чтобы можно было применять фотоэмульсии и в указанной выше области излучений, необходимо к солям серебра прибавить

тот или иной сенсibilизатор, который поглощает эти излучения. Однако самый факт поглощения определенного излучения красителем еще не является достаточным условием для того, чтобы этот краситель можно было использовать в качестве сенсibilизатора; главную роль при этом играет природа эмульсии и красителя. Хотя явление сенсibilизации было открыто Фогелем в 1873 г., до настоящего времени мы вынуждены ограничиваться лишь формулировкой различных гипотез для объяснения действительного механизма сенсibilизации. Во всяком случае считается, что для того, чтобы быть эффективным, краситель должен соединяться с солями серебра, например адсорбироваться ими.

В 1880 г. Абней и Фестинг изготовили специальную бромосеребряную эмульсию и получили пластинки, чувствительность которых простиралась до $1\text{ }\mu$, но с тех пор этот опыт никогда не удавалось воспроизвести, несмотря на очень многочисленные попытки. Если исключить указанный Шмишеком [59] способ частичного сульфидирования галоидного серебра, позволяющий использовать обыкновенную пластинку в спектральной области приблизительно от $0,7$ до $1,1\text{ }\mu$, то все другие способы сенсibilизации основаны на применении красителей, характеризующихся, как правило, очень сложным химическим строением.

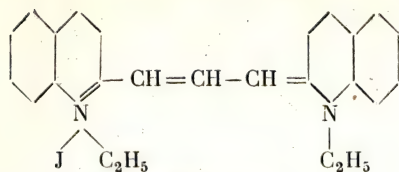
Хотя в нашу задачу не входит рассмотрение сенсibilизаторов с химической стороны, однако интересно и полезно привести здесь формулы важнейших сенсibilизаторов с указанием областей сенсibilизации.

Установление этих формул в некоторых случаях является делом очень трудным. Мы ограничимся ссылкой на статьи Валя [60] и Кёнига [61]. В связи с приводимой ниже таблицей основных сенсibilизаторов следует заметить, что пинацианол является первым членом ряда 2,2'-карбоцианинов, дицианин и его производные относятся к 2,4'-карбоцианинам, неоцианин и ксеноцианин к 4,4'-карбоцианинам, а тетра- и пентакарбоцианины — к ряду тиокарбоцианинов, первый член которого имеет структурную формулу



и обладает максимумом чувствительности только в видимой части спектра. В тиокарбоцианинах сера может быть замещена группой $=C=(CH_3)_2$ или кислородом.

Формула

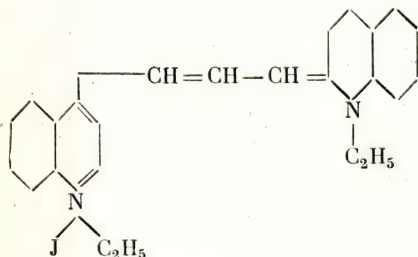


Пинацианол

Длины волн (Å) максимума
поглощения сенсibilизации

5600 и 6100

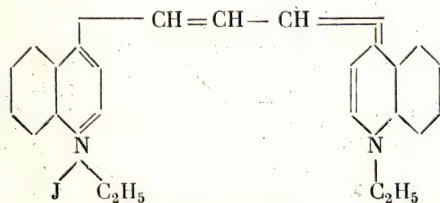
5700 и 6600



Дицианин

5800 и 6600

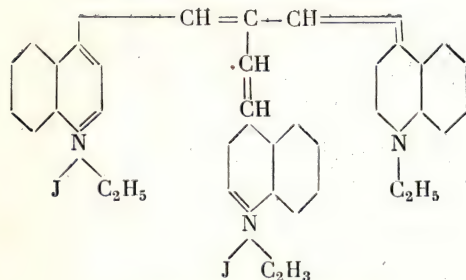
6250 и 7100



Криптоцианин

7050

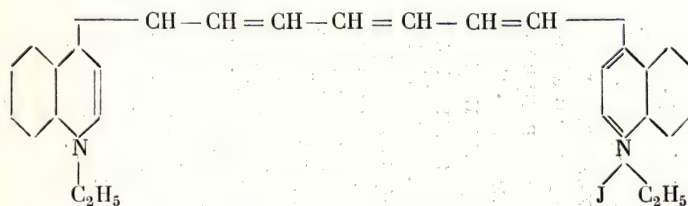
7500



7750

8200

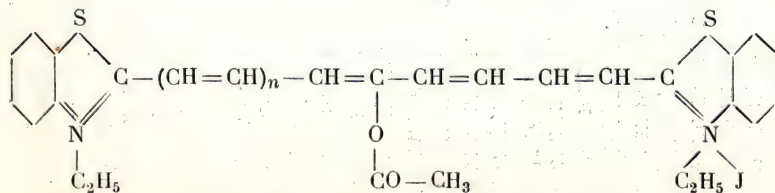
Неоцианин (аллоцианин)



8300 и 9300

8500 и 9800

Ксеноцианин (гептакарбоцианин)



{ 8300
7800 и 9950 }

9400 и 10500

Тетра ($n=2$) и пентатиокарбоцианин ($n=3$)

Интересно отметить, что во всех случаях по мере удлинения углеродной цепи, разделяющей два атома азота в молекуле, чувствительность смещается в сторону больших длин волн и что каждая метиновая группа вызывает дополнительное расширение зоны чувствительности примерно на 1000 \AA , если начать, например, с криптоцианина. Это правило справедливо также для тиокарбоцианинов и других красителей. Поэтому можно предположить, что если новые синтезы позволят получить метиновые цепи с 13 углеродными атомами, то светочувствительность будет смещена еще на 1000 \AA в сторону больших длин волн. Не следует при этом забывать, однако, что склонность этих соединений к разложению будет больше, чем у соединений с цепями из 11 углеродных атомов.

По указанию Кёнига, тетра- и пентакарбоцианины удалось изолировать благодаря присутствию в них ацетильной группы.

Если бы удалось стабилизировать полученные красители, в которых эта группа замещена водородом, то хотя область светочувствительности не сместится, чувствительность все же заметно увеличится, что позволяет надеяться на расширение области применения соответствующих эмульсий для исследования более длинноволнового излучения.

Кроме указанных выше, существует много других красителей, сенсibiliзирующими свойствами которых не следует пренебрегать. Следует указать, что, учитывая важность данного вопроса, целые армии химиков выполнили огромное количество синтезов и возможных замещений в указанных выше гетероциклах. К сожалению, всегда получались вещества малостабильные, трудноизготавливаемые и сохраняющие сенсibiliзирующие свойства в течение очень ограниченного времени. Вместе с тем в кристаллическом состоянии красители сохраняются обычно в течение нескольких месяцев. В течение долгого времени пластинки, предназначенные для излучений с длиной волны выше $0,9 \mu$, должны были не только защищаться от света и влажности, но и храниться при определенной температуре около 0° . В настоящее время этот недостаток свойствен только пластинкам, сенсibiliзированным для длин волн, больших 1μ . Тем не менее, в упаковке с твердой уголекислотой удавалось доставлять из Германии в США или Японию в полной сохранности пластинки Agfa 1050.

Не останавливаясь подробно на механизме действия сенсibiliзаторов в инфракрасной области, заметим, что были предложены два объяснения: первое предполагает перенос энергии, а второе — лишь химическую сенсibiliзацию, в ходе которой благодаря присутствию сенсibiliзатора получается усиление скрытого изображения. К последнему мнению присоединились недавно

Мекке и Семерано, которые указали, что красители, предназначенные для сенсibilизации в длинноволновой области, обладают в отношении галлоидного серебра восстановительной способностью. Наоборот, Шейбе полагает, что в результате полимеризации молекул красителя (до 100 молекул и более), каждая из которых поглощает квант энергии, достигается концентрация энергии, достаточная для протекания химической реакции.

Как бы то ни было, Трилла и Меригу установили, что очень тонкий слой бромида и диэтилтиокарбодианина характеризуется преобладающей и очень интенсивной ориентацией молекул красителя. Цианин, адсорбированный галлоидным серебром, обладает структурой, отличающейся от структуры, свойственной ему в кристаллическом состоянии, и это обстоятельство является весьма важным для объяснения сенсibilизирующих свойств красителя в инфракрасной области.

Рецепты сенсibilизаторов приводятся в специальных изданиях. Приведем только один пример, относящийся к неочищенному. Запасным раствором служит раствор этого красителя в метиловом спирте, с концентрацией 1 : 2000. Сенсibilизирующий рабочий раствор составляется смешиванием 75 см³ воды, 25 см³ метилового спирта и 1 см³ запасного раствора. Пластинки купаются в этом растворе 1 мин., промываются в течение 30 сек. в метиловом спирте и сушатся по возможности быстро (рекомендуемое время сушки — 1 мин.). Все эти операции, конечно, проводятся в темноте или при освещении, достаточно неактивным по отношению к обрабатываемым пластинкам. Из сказанного видно, что фактически играют роль лишь ничтожные количества красителя.

Такой способ в настоящее время на практике не применяется, потому что в промышленных предприятиях (Агфа, Гийемино, Ильфорд, Кодак и др.) производится весь ассортимент инфракрасных пластинок с любыми видами сенсibilизации. Необходимо только, чтобы пластинки были по возможности свежими, так как в противном случае сенсibilизаторы, введенные в эмульсию, уже не будут оказывать нужного действия.

Дополнение редактора III

Советская фотопромышленность выпускает три типа пластинок, сенсibilизированных к инфракрасной части спектра: инфрахром 760, 840 и 880. Эти обозначения приблизительно указывают длину волны (в $m\mu$), которой соответствует максимум чувствительности соответствующих пластинок в инфракрасной области. Кривые спектральной чувствительности этих пластинок приведены на рис. XI, где по оси ординат в качестве меры чувствительности пластинок в соответствующей длине волны отложены логарифмы величины S_λ , представляющей собой обратное значение того количества монохроматического освещения H_λ , при котором плотность негатива D на единицу

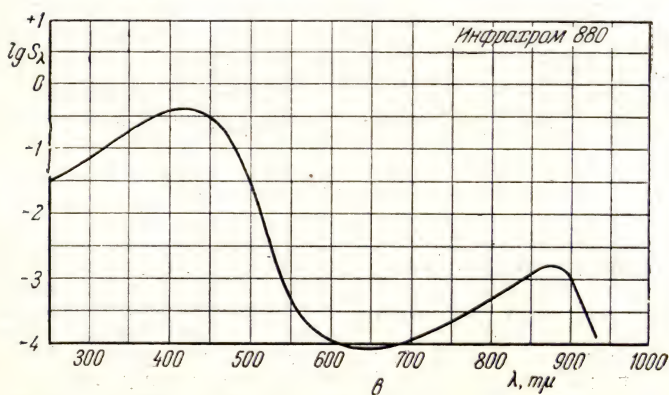
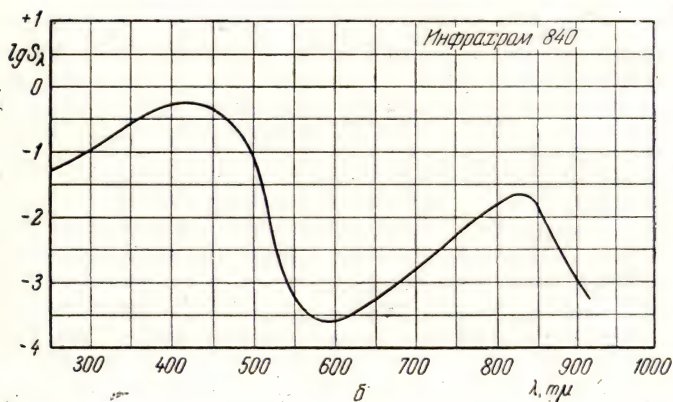
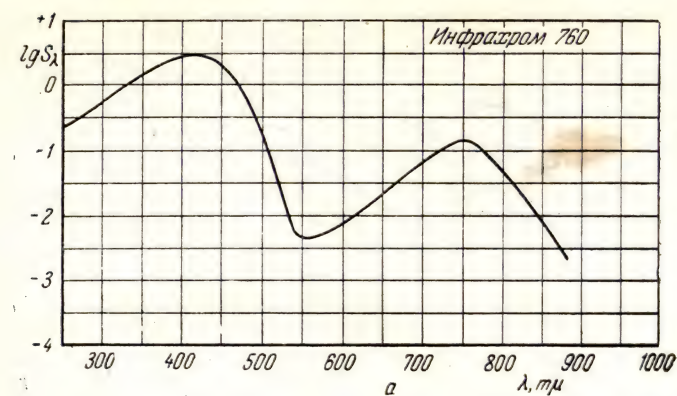


Рис. XI. Спектральная чувствительность пластинок инфрахром 760, 840 и 880.

превышает уровень фона,

$$S_{\lambda} = \left(\frac{1}{H_{\lambda, D=1,0+D_0}} \right) \text{ при } \gamma_{\text{рек}}$$

Величина H_{λ} измеряется в эрг/см ; соответственно S_{λ} — в $\text{см}^2 \cdot \text{эрг}^{-1}$.

Более подробные сведения о свойствах этих пластинок можно найти в справочнике: Свойства фотографических материалов на прозрачной подложке под ред. Ю. Н. Гороховского и С. С. Гилева, ГТТИ, М., 1955.

Чувствительность инфракрасных пластинок. Область фотографируемого инфракрасного спектра расширяется по мере открытия новых сенсibilизирующих красителей. Это постепенное расширение иллюстрируется приведенной на рис. 100 таблицей, аналогичной таблицам Кларка [9] или Миза [65].

Очень важно указать на то, что чувствительность пластинок, сенсibilизированных к инфракрасной области, существенно различна для разных участков рассматриваемой области спектра (рис. 101—104). Вообще говоря, эмульсии имеют «провал» чувствительности в зеленой части спектра, что позволяет применять в темных лабораториях вместо красного освещения, которое действует на эти пластинки, желтовато-зеленое. Попутно можно указать способ изготовления соответствующего светофильтра, состоящего из раствора 1000 г сульфата меди в 3500 г воды, к которому прибавляется раствор 25 г двуххромовокислого калия, растворенного в 500 см^3 воды. Сульфат меди, как указывалось (стр. 172), поглощает инфракрасные лучи, а двуххромовокислый калий — коротковолновое излучение видимой части спектра. В результате пропускается узкая полоса с максимумом около 0,570 μ . Другой способ, применяемый и для обыкновенных эмульсий, состоит в десенсибилизации перед проявлением.

Пластинки, чувствительные к инфракрасным лучам, обладают вообще говоря, свойствами, отличными от свойств обыкновенных пластинок, например, в отношении зависимости почернения и экспозиции от температуры. Это обстоятельство имеет важное значение, например, при аэрофотосъемке (рис. 105). Если принять за единицу выдержку при 20°, то, как указал Рулло [64], для различных температур получают следующие коэффициенты, на которые следует умножить время экспозиции:

—20° C	—40° C	—60° C
2,5	4	11

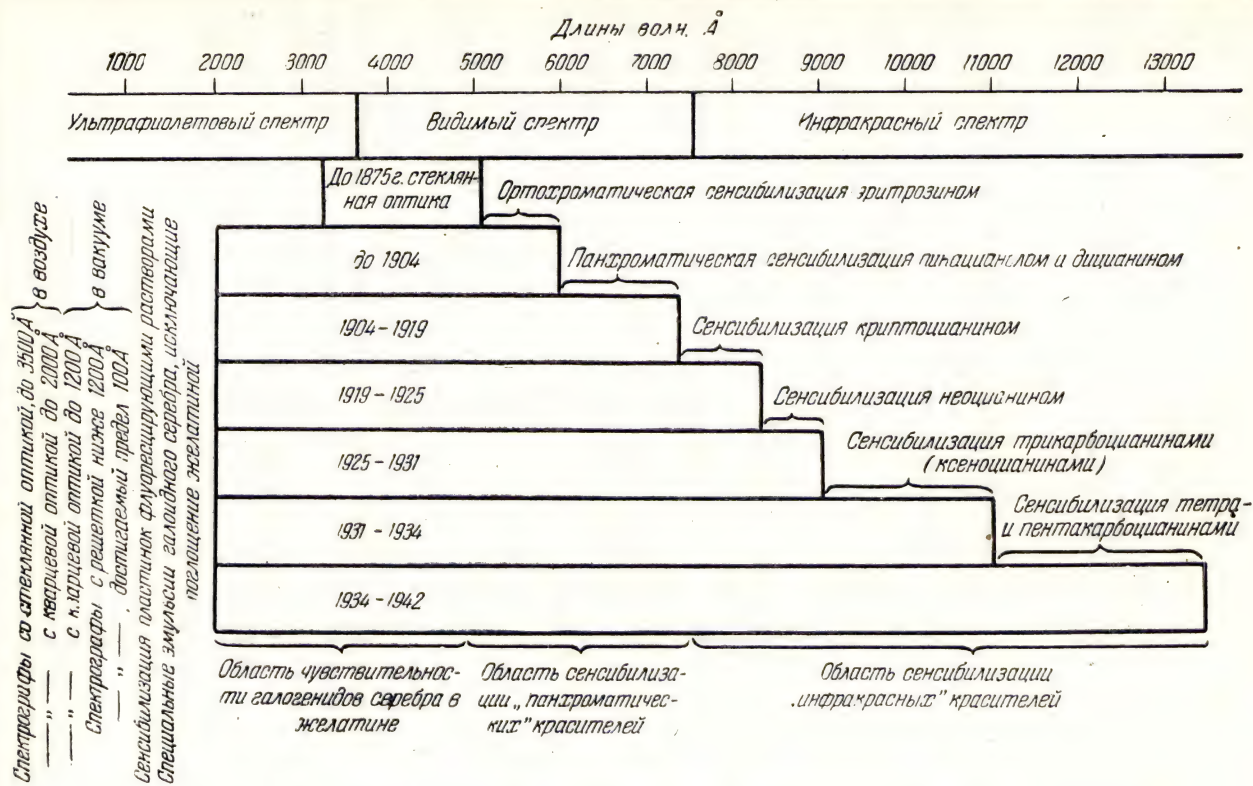


Рис. 100. Развитие фотографии в основном в длинноволновой области спектра.

Рис. 101. Спектральная чувствительность пластинок Истмэн IR для интенсивностей, равных для всех длин волн.

Чувствительность выражается обратной величиной экспозиции, необходимой для получения плотности 0,6 при проявлении в течение 4 мин. при 18°. Экспозиция измеряется в эргах на единицу поверхности [9].

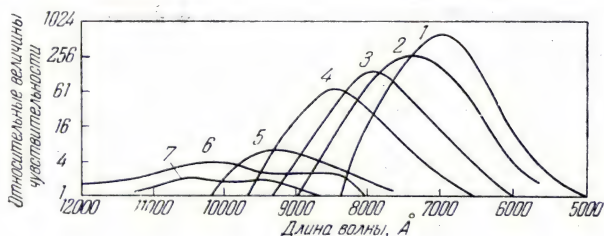
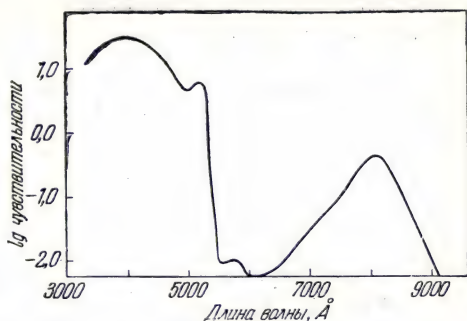


Рис. 102. Область светочувствительности и значения относительной чувствительности пластинок Агфа:

1—Инфра 700; 2—Инфра 750; 3—Инфра 800; 4—Инфра 850; 5—Инфра 950; 6—Инфра 1050 (при выдержке, увеличенной в 10 раз); 7—Инфра 1050 [63].

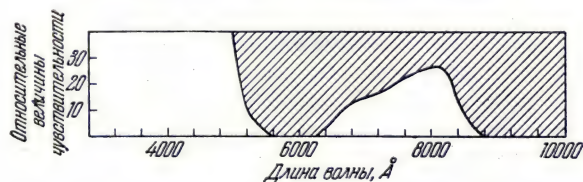


Рис. 103. Спектральная чувствительность инфракрасной эмульсии Илфорд.

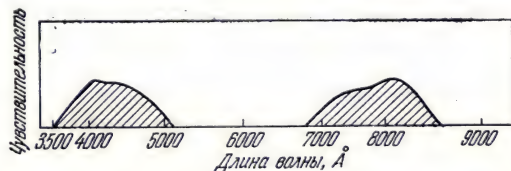


Рис. 104. Спектральная чувствительность пластинок Инфрагиль-Гийемино.

В сообщениях фирмы Кодак можно найти указания, необходимые для получения определенного значения γ при соответствующих условиях проявления.

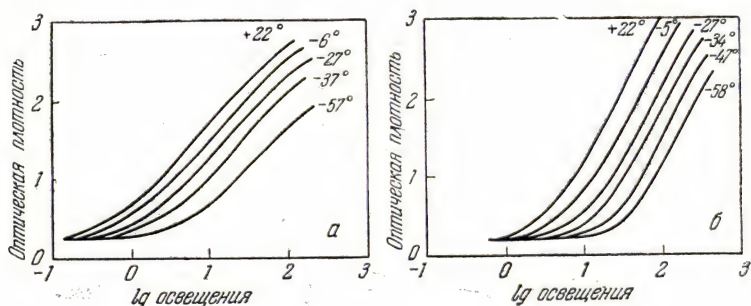


Рис. 105. Характеристические кривые пластинок:

а — панхроматическая, экспонированная красным светом; б — инфракрасная, экспонированная инфракрасными излучениями [64].

Гиперсенсibilизация инфракрасных эмульсий. При значительном расширении спектральной чувствительности эмульсии можно при тех же условиях освещения соответственно уменьшить выдержку. В этом отношении гиперсенсibilизация инфракрасных эмульсий представляет чрезвычайно большие преимущества. Применяются два способа гиперсенсibilизации:

а) Одновременная сенсibilизация и гиперсенсibilизация пластинок при отсутствии продажных эмульсий, чувствительных к инфракрасным лучам. Пластины помещают на несколько минут в раствор равных объемов воды и метилового спирта, содержащий 1,25% раствора красителя с концентрацией 1 : 2000 и 12% раствора аммиака с уд. в. 0,920. Как указывалось выше, большое значение имеет быстрая сушка. Из рис. 106, б видно, что при оптимальном содержании аммиака (6—8%) чувствительность значительно увеличивается. Вместо того, чтобы поддерживать температуру ванны постоянной, можно изменять ее, причем гиперсенсibilизирующее действие усиливается с повышением температуры (рис. 106, а). Однако необходимо, чтобы при этом не получалась вуаль, которая заметно возрастает при температурах выше 20°.

б) Гиперсенсibilизация готовых инфракрасных пластинок раствором, содержащим воду, метиловый спирт и аммиак. Максимум чувствительности достигается при концентрации аммиака в несколько процентов, вуаль возрастает с увеличением концентрации очень быстро. Для окончания операции достаточно 3—5 мин. при быстрой сушке. Лучшие результаты получаются

при прибавлении углекислого натрия в гиперсенсibiliзирующий раствор аммиака, например при добавке $\frac{1}{40}$ части раствора,

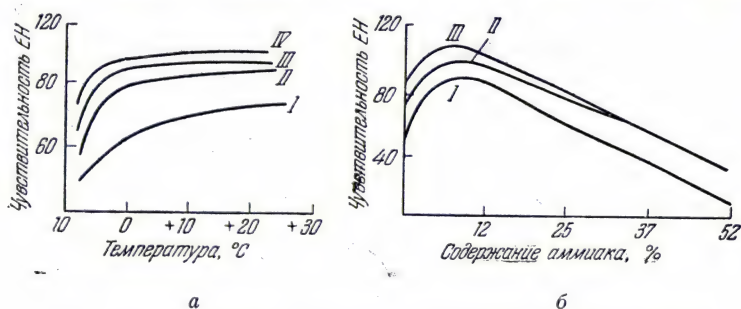


Рис. 106. Испытание гиперсенсibiliзации инфракрасных пластинок:

а — содержание аммиака: I — 0%; II — 2,5%; III — 5%; IV — 7,5%; б — I — неопианин; II — аллопианин; III — рубропианин (различие в чувствительности между аллопианином и неопианином обусловливается только различием в степени чистоты этих двух продуктов, которые сообщают пластинкам одинаковую спектральную чувствительность) [66].

содержащего 80 г кристаллического углекислого натрия и 80 см³ аммиака (22° Вё) в 1000 см³ воды, с последующей промывкой пластинок в течение 3 мин. в метиловом спирте и быстрой сушкой. Кроме аммиака, предложено много других сенсibiliзирующих растворов, в которых вместо соды используются бура, гидразин-гидрат, триэтиламин и другие вещества. Некоторые из этих способов представляются несколько странными, например способ, состоящий в том, что пластинка просто погружается на некоторое время в воду и затем быстро сушится. Другой способ состоит в том, что пластинка помещается на несколько часов в закрытый сосуд, в котором находится небольшое количество ртути, пары которой вызывают гиперсенсibiliзацию. Недавно Инглиш изучил действие паров ртути перед экспонированием и после него, применяя время обработки от 24 до 72 час. Было установлено некоторое увеличение чувствительности инфракрасных пластинок, но результаты оказались очень плохо воспроизводимыми не только на различных эмульсиях, но и на одной и той же эмульсии. Эффект этот, впрочем, недостаточно исследован и зависит от различных условий, в частности от влажности воздуха.

Независимо от способа гиперсенсibiliзации, даже при наилучших условиях разрешающая способность пластинок уменьшается, а вуаль возрастает. Именно образование вуали ограничивает возможность гиперсенсibiliзации и вызывает необходимость использовать пластинки в течение нескольких часов после гиперсенсibiliзации. (Однако указывается, что при температуре около 5°

гиперсенсibilизированные пластинки сохраняются в течение двух недель.) Гиперсенсibilизация не дает практически никакого эффекта в синих и желтых лучах. Эффект растет с увеличением длины волны, и в инфракрасной области чувствительность может быть повышена в три-четыре раза, но для разных эмульсий действие гиперсенсibilизации очень различно. Мекке и Цобель [66] получили увеличение чувствительности в 20—60 раз.

Согласно данным Бартельта [67], имеется другая возможность увеличения светочувствительности фотоэмульсий, предварительно

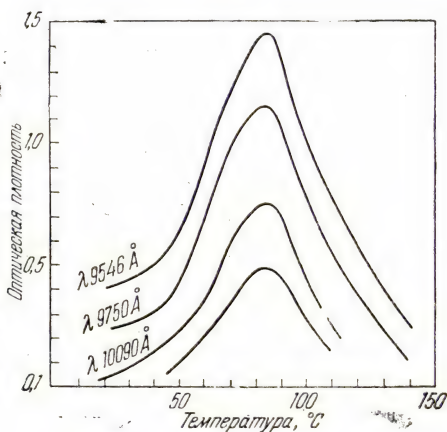


Рис. 107. Влияние повышения температуры во время экспонирования на величину почернения пластинок Шлейснера, чувствительных к аллоцианину [67].

сенсibilизированных красителями. Нагревание во время экспонирования вызывает повышение плотности, зависящее от температуры (рис. 107). С пластинками Шлейснера (чувствительные, с желтой этикеткой) для аллоцианина оптимальная температура равна приблизительно 87°, она мало меняется при переходе к неоцианину и руброцианину. Для пластинок Агфа автор констатировал отсутствие какого-либо влияния температуры.

Перспективы расширения области фотографирования. Возникает вопрос, можно ли изготовить пластинки, позволяющие фотографировать в области длин волн, скажем, около 2, 3 или 4 μ , применяя новые сенсibilизаторы, в которых метиновая цепь будет значительно длиннее и которые будут достаточно стабильны для их практического использования. По-видимому, на этот вопрос надо ответить отрицательно. Такие эмульсии самопроизвольно давали бы вуаль под действием квантов энергии, получаемых от

соседних тел, имеющих обычную температуру, например 17° . Черни вычислил, что для длин волн, меньших $1\text{ }\mu$, от 1 до $1,5\text{ }\mu$, от $1,5$ до $2\text{ }\mu$, от 2 до $2,5\text{ }\mu$, от $2,5$ до $3\text{ }\mu$ и от 3 до $4\text{ }\mu$, необходимо для получения одного и того же числа квантов видимого спектра расположить штифт Нериста на расстоянии соответственно 3330 км , $1,4\text{ км}$, 29 м , 3 м , 71 см и 12 см . До длины волны $1\text{ }\mu$ кванты, излучаемые телами при окружающей температуре, имеют столь же мало возможностей оказывать действие на светочувствительные слои, но уже начиная от $1,5\text{ }\mu$, и во всяком случае при $2\text{ }\mu$, при подобном эквивалентном освещении эмульсии становятся непригодными.

Как указала Корнфельд, предел сенсibilизации в инфракрасной области ограничивается возможностью вторичных реакций между солью серебра и раствором сенсibilизатора. Приблизительно до $1,5\text{ }\mu$ скорость этой реакции настолько мала по сравнению с фотохимической реакцией, что этим эффектом можно пренебречь. Наоборот, начиная примерно с $2\text{ }\mu$, достаточно бывает контакта между галлоидным серебром и красителем в течение нескольких минут при температуре окружающей среды, чтобы получить проявляемое изображение.

Таким образом, к каким бы способам мы ни прибегали, по-видимому, нет возможности существенно расширять область применения инфракрасной фотографии в сторону больших длин волн. В связи с этим исследования должны быть направлены в большей степени на увеличение чувствительности эмульсий и улучшение их сохраняемости, чем на изучение красителей, позволяющих осуществлять фотографирование с помощью все больших длин волн.

ЭФФЕКТ ГЕРШЕЛЯ

Ограничиваясь ближней инфракрасной областью, можно получить фотоснимки, пользуясь пластинками, не сенсibilизированными к этой части спектра. Вопрос этот изучался многими исследователями, но до сих пор в нем осталось много неясного. Мы остановимся здесь на работах Беллио [68].

Если экспонировать в красных или инфракрасных лучах обычную сенсibilизированную, но предварительно завуалированную эмульсию, то можно констатировать уменьшение ранее имевшегося почернения под действием длинноволнового излучения. Это явление носит название эффекта Гершеля, или эффекта обращения. Действие его заметно на участке длин волн приблизительно от $0,71$ до $0,95\text{ }\mu$ (рис. 108, участок *c*). Не следует смешивать этот эффект с «соляризацией», при которой также наблюдается уменьшение почернения при сильном увеличении экспозиции. Соляризация наблюдается только для длин волн, меньших приблизительно $0,63\text{ }\mu$ (рис. 108, участок *b*), и отличается от «обращения».

Таким образом, чтобы воспроизвести опыт Беллио на пластинку, предварительно засвеченную белым светом, проецируют спектр, что вызывает обращение и соляризацию в соответствующих указанных выше участках. Если далее засветить полоску ee' по всей длине спектра, то можно констатировать, что соляризация не изменяется заметно в пределах участка b , но что «обращение» исчезает и на участке c вновь появляется почернение того же порядка, что и в области ff' после предварительной засветки и перед обращением. «Соляризация есть частичная регрессия чувствительности пластинки без прямого почернения».

После определения общего характера явления перейдем к рассмотрению различных факторов, от которых зависит эффект Гершеля. Это чрезвычайно сложное явление было изучено недавно

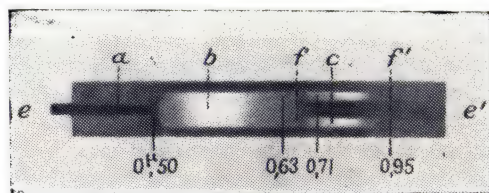


Рис. 108. Различие между обращением и соляризацией [68].

еще раз Беллио и Коэн-Солалем во Франции и Ото и Фалло в Бельгии.

А. В отношении влияния эмульсии (пластинки или фотобумага) были изучены последовательно следующие факторы:

1) *Химическая природа эмульсии*. В случае хлоросеребряной и бромосеребряной эмульсии наблюдаются, например, соответственно области обращения, лежащие между 0,55 и 0,77 μ в одном случае и между 0,65 и 1,14 μ — в другом.

2) *Физические свойства эмульсии*. При переходе от малоконтрастной эмульсии к высококонтрастной граница обращения смещается в сторону меньших длин волн и эффект обращения быстрее растет при увеличении времени облучения.

3) *Толщина светочувствительного слоя, т. е. количество имеющейся в нем светочувствительной соли, а не геометрическая толщина слоя*. Обращение легче происходит на бумагах, потому что эмульсионный слой их много «тоньше», чем у пластинок.

Б. Предварительная засветка играет существенную роль.

1) Результаты получаются различные, в зависимости от того, как была произведена засветка — одновременно с инфракрасным облучением или после него.

2) Данное инфракрасное излучение вызывает различное ослабление предварительной засветки, произведенной в одних и тех же условиях, но различными лучами видимого спектра.

3) Эффект обращения, вызванный инфракрасным излучением определенной длины волны, более ясно выражен при вуалирующей засветке большой продолжительности и малой интенсивности, чем при засветке малой продолжительности и большой интенсивности (предполагается при этом, что в обоих случаях как вуалирующий свет, так и плотность вуали не изменяются).

В. Чтобы изучить действие излучения, вызывающего обращение, рекомендуется пользоваться монохроматическим пучком. Если применять окрашенный фильтр, то явление усложняется. Плотность не уменьшается непрерывно до определенного предела, но проходит через минимум, соответствующий определенной величине экспозиции (зависящей от спектрального состава используемого излучения). Решающее влияние имеют продолжительность облучения и интенсивность инфракрасных лучей

Как и при обычном фотографировании, уже давно исследовался вопрос о возможности усиления эффекта Гершеля посредством сенсibilизации эмульсий соответствующими красителями.

Обыкновенную высокочувствительную пластинку купают в растворе сенсibilизаторов в течение нескольких минут, дают ей высохнуть и затем подвергают равномерной засветке в течение 10—20 мин. посредством электрической лампочки силой в 1—2 свечи на расстоянии 1 м или иным эквивалентным освещением. После этого производят обычное экспонирование и проявление. Миллош еще в 1906 г. рекомендовал применять в качестве сенсibilизатора зеленый малахитовый краситель. Пользуясь раствором малахитовой зелени в разведении 1 : 25 000, Теренин в 1924 г. достиг длины волны 11 300 Å. Применяя зеленый малахитовый в концентрациях того же порядка, Бриггс, Шоэн и Джонс фотографировали линию ртути 10 140 Å с выдержками, сходными с выдержками для пластинки, сенсibilизированной цианинами. Приводим здесь дешевый способ получения инфракрасных фотографий непосредственно на бумаге по Веберу (1939 г.). Бромистое серебро слоя превращают в иодистое раствором иодистого калия, после чего его сенсibilизируют раствором зеленого малахитового в концентрации 1 : 25 000. На такой сенсibilизированной иодосеребряной эмульсии можно сократить экспозицию до нескольких минут при фотографировании на открытом воздухе при солнечном освещении, тогда как при применении газопечатной бумаги (обработанной пинацианолом) экспозиция при ясной погоде достигала нескольких часов. Этот способ обработки занимает не больше времени, чем гиперсенсibilизация пластинок, и позволяет сенсibilизировать бумагу до длин волн приблизительно 0,8 μ .

Если бы использование эффекта Гершеля ограничивалось съемкой спектров, то можно было бы считать, что он представляет незначительный практический интерес. Однако этот метод находит значительное применение для прямого получения позитивов и для печатания позитивов непосредственно с позитивов или негативов (например, при печати кинофильмов).

Сущность способа состоит в том, что пользуются мелкозернистой, малочувствительной эмульсией, которую соответствующим образом засвечивают. (Если эмульсия была в это время проявлена, то почернение должно достигать максимума, который желательно получить в репродукции.) Затем пластинку погружают на несколько минут в очень разбавленный раствор красителя — десенсибилизатора, например раствор феносафранина 1 : 3000 с прибавлением 1,2% бромистого калия. После купания пластинку сушат. Обе операции проводят в полной темноте. Начиная с этого момента, красные и инфракрасные лучи вызывают явление обращения, описанное выше. Пластинку или пленку, приготовленную таким способом, можно использовать для фотографирования какого-либо сюжета или для печати позитива, причем в обоих случаях используются красные и инфракрасные лучи. После проявления получается непосредственно позитивное изображение.

Из изложенного ясно, что эффект Гершеля дает возможность получить все возможные эффекты печатания, потому что экспонирование красными или инфракрасными лучами эмульсии, вуалированной соответствующим образом, позволяет вызвать исчезновение почернения в желаемых участках.

ПРИМЕНЕНИЯ ФОТОПЛАСТИНОК

Выше уже говорилось о многих разнообразных применениях фотопластинок для случаев, когда используется полное инфракрасное излучение объекта съемки. Здесь, напротив, будут рассмотрены применения излучения, разложенного в спектр.

Везде, где только это возможно, применение фотопластинок в физике, физической химии, химии, астрономии и т. д. дает весьма ценные результаты вследствие того, что очень высокая чувствительность пластинок может быть еще во много раз увеличена путем удлинения экспозиции, тогда как, например, фотоэлементы или неселективные термические приемники этого преимущества не имеют. (Этим преимуществом обладают также метод эвапорографии, метод Хейнца и, в меньшей степени, фосфорографический метод.) Так, несколько лет тому назад в Бюро стандартов применяли экспозиции в 24 или 48 час., чтобы достичь самых крайних длин волн, для которых еще можно использовать пластинку.

Недавно Сервинь сфотографировал с выдержкой в 24 часа спектр инфракрасной люминесценции, испускаемой различными редкими землями. С другой стороны, эта чрезвычайно высокая чувствительность была использована многими экспериментаторами для того, чтобы по возможности увеличить дисперсию применяемых приборов. Этим способом можно получить, например, разделение инфракрасных линий отдельных изотопов и достигнуть полного разрешения некоторых полос. Интерес этих исследований заключается в том, что они позволяют произвести анализ

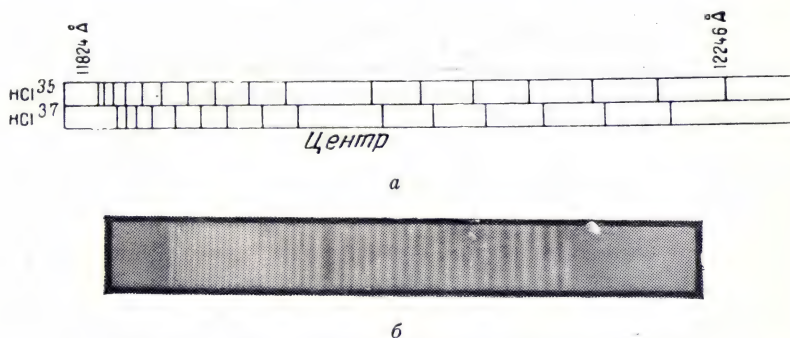


Рис. 109. *а*—Анализ полосы поглощения хлористоводородной кислоты вблизи $1,19 \mu$ (вторая гармоническая); *б*—вращательно-колебательный спектр молекулы HCN вблизи $10\,400 \text{ Å}$ [69].

Сфотографировано на пластинке Агфа 1050 прибором с дифракционной решеткой с фокусным расстоянием 3 м в первом порядке (Дармштадская лаборатория)

полос и, следовательно, определить моменты инерции молекул или энергетические уровни атомов и молекул. Здесь нет возможности изложить сущность чрезвычайно разнообразных работ, относящихся к этой области.

Из исследований, относящихся к фотографированию в крайней инфракрасной области, следует упомянуть, однако, весьма многочисленные работы Мекке с сотрудниками; относящиеся к газам; обнаружение на пределе видимости линий одной полосы, которые можно приписать изотопам O^{16} , O^{17} , и O^{18} ; исследование полосы поглощения хлористоводородной кислоты при $1,19 \mu$ (третья гармоника основной частоты), фактически состоящей из двух взаимоперекрывающихся полос HCl^{35} и HCl^{37} , причем последняя по сравнению с первой немного смещена в сторону больших длин волн (рис. 109, *а*); полное разделение полосы этилена при $1,113 \mu$, что позволило определить молекулярные константы этого газа (Баджер и Боннер); исследование Герцбергом поглощения ацетилена (полоса при $1,03 \mu$), на который налагается полоса тяжелого ацетилена $CN \equiv CD$ (полоса при $1,137 \mu$), Первая

дает попеременно слабые и сильные линии. Вторая не обладает этой особенностью. Была также найдена полоса при $1,09\mu$, которая принадлежит $\text{CH}\equiv\text{CD}$; это колебание не активно в газе $\text{CH}\equiv\text{CH}$ вследствие более высокой симметричности молекулы, и дей-

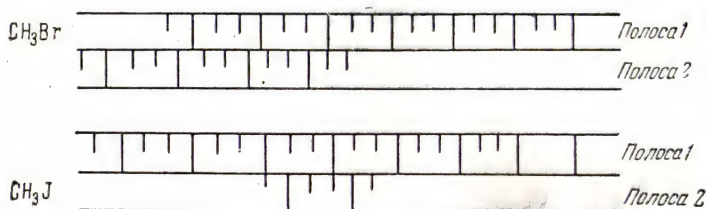


Рис. 110. Анализ вращательно-колебательного спектра молекул CH_3Br и CH_3I вблизи $11\,000\text{ Å}$, сфотографированного с помощью того же спектрографа, что и на рис. 109 [70].

ствительно, было установлено, что фактически соответствующая полоса в спектре ацетилена отсутствует. В полосе при $1,09\mu$ интенсивности линий больше не чередуются. Сжатие линий, наблюдаемое с одной стороны полосы, наблюдается вновь в спектре HCN вблизи $10\,400\text{ Å}$ (рис. 109, б). В вращательно-колебательном спектре CH_3Br и CH_3I имеется очень ясно выраженное наложение двух полос, каждая из которых состоит из линий, находя-

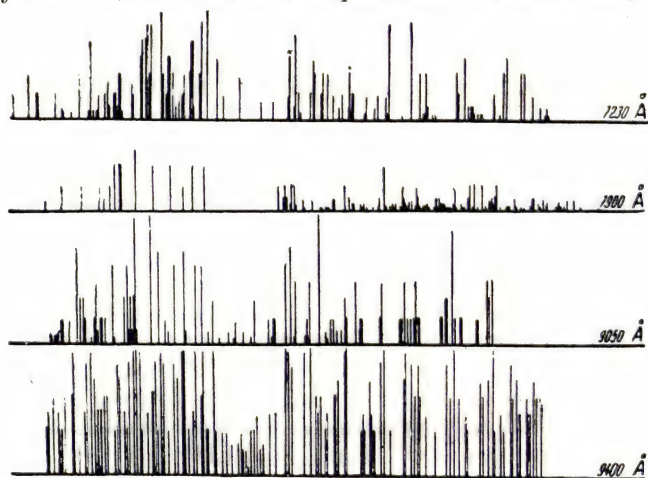


Рис. 111. Вращательно-колебательный спектр паров воды.

щихся приблизительно на равных расстояниях, но с закономерно изменяющимися интенсивностями (две слабые линии и одна сильная, рис. 110).

Вместо отчетливо выраженных закономерностей, наблюдающихся в приведенных примерах, в случае молекул, менее симметричных, например, паров воды, наблюдается чрезвычайная сложность структуры полос (рис. 111) [71].

Приходится пожалеть о том, что фотопластинка не дает непосредственно количественных данных о воспринимаемой ею энергии, потому что проблемы фотографической фотометрии в инфракрасной области еще труднее разрешимы, чем в видимой и ультрафиолетовой частях спектра, вследствие вариации чувствительности инфракрасных эмульсий не только в случае применения разных пластинок, но и для различных участков одной и той же пластинки.

§ 14. Фосфорографический метод и его применения

Инфракрасные лучи способны оказывать на фосфоресцирующие вещества двоякого рода действия: *тушение люминесценции и стимуляцию видимого свечения предварительно возбужденного, но не светящегося фосфора*. Первое явление было открыто более столетия тому назад, второе стало изучаться специально в связи с военными проблемами во время второй мировой войны.

ВЫСВЕЧИВАНИЕ И ТУШЕНИЕ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ ИНФРАКРАСНЫМИ ЛУЧАМИ

Под действием инфракрасных лучей фосфоресценция некоторых веществ, возбужденная коротковолновыми излучениями (синими и ультрафиолетовыми), сначала дает кратковременное усиление (вспышку), а затем более или менее быстро гасится. Это явление было открыто Е. Беккерелем в 1843 г. и воспроизведено затем его сыном А. Беккерелем и многими другими исследователями. Если, например, спроецировать на фосфоресцирующий экран спектр, то эмиссионные инфракрасные линии окажутся более или менее темными на ярком фоне. Так как фосфоресценция продолжается не очень долго после обычного времени экспонирования в инфракрасных лучах (трудно пользоваться экспозицией больше 2 час.), то фосфоресцирующий слой после экспозиции приводят в контакт с обыкновенной фотопластинкой. Максимумы эмиссии получаются тогда светлыми, и после проявления можно получить прочное изображение явления. Этот способ называется *фосфорографией*.

Мы не рассматриваем подробно способа изготовления фосфоресцирующих слоев, являющегося очень тонкой операцией, потому что даже следы примесей могут существенно изменять свойства слоев, что позволяет иногда открывать действительно неизмеримо малые количества веществ по обусловливаемой ими люминесцен-

ции. Согласно недавнему опыту Сэдди, железо в количестве $5 \cdot 10^{-5}$ г на 1 г сернистого цинка вызывает сильную сенсibilизацию в отношении тушащего действия инфракрасных лучей на люминесцирующий сернистый цинк. Укажем только, что сенсibilизация фотографических пластинок к области красных лучей позволила применить при выборе фосфоресцирующих веществ не только те, которые дают свечение в синей и фиолетовой частях спектра, но также и излучающие красный и желтый свет. Здесь полезно ознакомиться с результатами работ Гунтца¹⁾.

Действие инфракрасных излучений на затухание фосфоресценции изучалось и с количественной стороны. Левшин, Антонов-Романовский и Тумерман [74] показали, что если произведение времени экспонирования инфракрасными лучами на величину интенсивности остается постоянным, то и результат действия остается неизменным. Они измеряли также ход затухания фосфоресценции, после того как фосфор был подвергнут в течение того или иного времени действию инфракрасных излучений. Если через $I_{0\varphi}$ обозначить интенсивность фосфоресценции без предварительного действия лучей с большой длиной волны, а через $I_{1\varphi}$ — интенсивность фосфоресценции, измеряемую после действия этих лучей, то мерой тушащего действия может служить величина $I_{\varphi} = \frac{I_{0\varphi} - I_{1\varphi}}{I_{0\varphi}}$; зависимость между этой величиной, откладываемой по оси ординат, и логарифмом продолжительности освещения, откладываемого по оси абсцисс, приведена на рис. 112. Из рассмотрения этого рисунка видно, что тушащее действие различных излучений, по существу, не зависит от длины волны: соответствующие прямые идут приблизительно параллельно. Отсюда можно сделать вывод, что с излучениями различных длин волн можно получить, по крайней мере для средних значений тушения, один и тот же результат: действие различных излучений различно только в количественном отношении. Степень тушения можно выразить формулой

$$L_{\varphi} = Ae^{-hL_T},$$

¹⁾ Советская промышленность выпускает в продажу светосоставы марок ФКП-04 и ФКП-05, разработанные на основе сернистого цинка А. А. Черепневым в Физическом институте Академии наук СССР [72]. Эти светосоставы, возбуждаемые сине-фиолетовой частью видимого спектра, очень подходят для изготовления фосфорографических экранов, так как они хорошо тушатся излучениями больших длин волны (начиная от зеленой части спектра), обладают длительным послесвечением и достаточно мелкозернисты, что обеспечивает удовлетворительную разрешающую силу экранов. О результатах применения этих светосоставов и методике применения фосфорографии для целей фотографирования и фотокопирования см. работу Л. А. Винокурова [73]. (Прим. ред.)

где L_ϕ — световая сумма, которая еще сохраняется в фосфоресцирующем веществе после того, как оно было подвергнуто действию инфракрасного излучения с энергией L_T ; k — коэффициент экстинкции. Эта зависимость имеет место только для не слишком интенсивного тушащего действия. В противном случае явление протекает много медленнее, что не отражено в формуле. Установлено, что

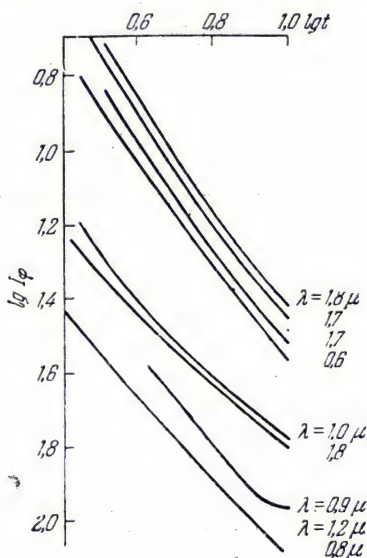


Рис. 112. Зависимость $\lg t$ от $\lg I_\phi$:
по оси абсцисс — время, в течение которого фосфоресцирующее вещество продолжает излучать, после того как оно было подвергнуто действию инфракрасных длинноволновых излучений переменной интенсивности;
по оси ординат — значения величины I_ϕ [74].

величина k для излучений различных длин волн не зависит от общей энергии тушащего излучения. Наоборот, k зависит для данного фосфоресцирующего вещества от длины волны. Кривые на рис. 113, характеризуют определенный экран, точно так же как кривые чувствительности фотопластинок, с которыми, в том же, они имеют известные аналогии.

Те же авторы изучали почернение фотопластинок, приведенных в контакт с фосфоресцирующими веществами, после того как эти последние были подвергнуты действию инфракрасного излучения с интенсивностью I_T . Установлено, что кривая зависимости почернения от $\lg I_T$ сходна с обычной характеристической кривой почернения фотопластинок. Если подвергнуть действию электрического поля люминесцирующие сульфиды, предварительно воз-

бужденные коротковолновым излучением, то можно наблюдать мгновенную вспышку свечения. Эта люминесценция может быть потушена инфракрасным излучением, обладающим энергией много меньше той, которая потребовалась бы для получения заметного эффекта ослабления фосфоресценции. С другой стороны, электрическое поле приводит к улучшению обычного действия инфракрасного излучения, вызывающего тушение фосфоресценции. Наконец, когда мы имеем дело с люминесценцией, возбужденной не коротковолновыми излучениями, а постоянным или синусоидальным электрическим полем, то в первом случае первая вспышка свечения оказывается более слабой после интенсивного инфракрасного излучения, а во втором случае эффект

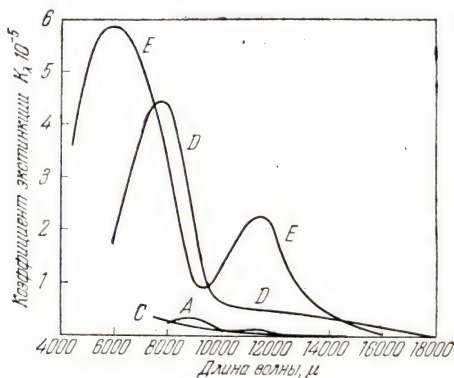


Рис. 113. Коэффициенты экстинкции фосфоресценции инфракрасным излучением для различных длин волн.

Кривые A, C, D, E — относятся к различным фосфорам [74].

длинноволнового излучения незаметен (Дестрио). По-видимому, спектральные закономерности этих явлений до настоящего времени не изучены¹⁾.

Методом фосфорографии получают спектры до длин волн не более 2μ и легко для длин волн от $1,1$ до $1,8\mu$, т. е. для области, в которой нельзя сенсibilизировать фотоэмульсии. Как и для фото-

¹⁾ В последние годы явления *электролюминесценции* — свечения различных веществ под воздействием электрического поля или при прохождении электрического тока, а также явления *фотоэлектролюминесценции*, наблюдающиеся при комбинированном воздействии на вещество электрического поля и излучений различной длины волны, стояли в центре внимания исследователей всего мира, и им посвящено огромное число исследований. Достаточно полный и современный обзор этих работ можно найти в статье Дестрио и Айви [75]. Там же приводится почти полный библиографический указатель литературы по этим вопросам. (Прим. ред.)

пластинок, можно получить фосфорографии объектов, освещенных только невидимыми излучениями, если только они находятся в области чувствительности используемого экрана. Этот метод был предложен также для исследования излучения нагретых тел по тушащему действию, производимому этим излучением на фосфоресценцию предварительно возбужденного экрана.

Два японских автора, Такеучи и Сугита, действительно констатировали, что фосфорографический метод позволяет за несколько минут определять температуру источников, в то время как с эмульсиями, сенсibilизированными к инфракрасным лучам, этого не удалось бы сделать в данных условиях опыта при экспозициях продолжительностью в несколько часов. Следует заметить, что в этом случае, поскольку фосфорографический метод использует более широкую область длин волн по сравнению с методом фотографическим, его можно применить к источникам, обладающим менее высокой температурой, потому что последние, как уже было сказано (см. стр. 85), начинают излучать тем дальше от видимого спектра, чем ниже их температура.

Были получены также портретные снимки с использованием средней длины волны $1,5 \mu$. В условиях опыта, при относительном отверстии $f: 2,7$, метод фосфорографии даст хорошие результаты при выдержках около 45 сек. Чтобы получить снимок на обычных эмульсиях, т. е. в видимых лучах, выдержки следовало бы уменьшить приблизительно до $1/50$ сек.

«ВСПЫШЕЧНЫЕ» ФОСФОРЫ

Мы переходим теперь к рассмотрению не тушащего, а *стимулирующего* действия инфракрасных лучей на некоторые фосфоры. Эти фосфоры предварительно возбуждаются ультрафиолетовыми или видимыми лучами с короткой длиной волны или же частицами, обладающими высокой энергией (например, α -частицами). После того как интенсивная видимая люминесценция этих фосфоров полностью затухает и они становятся темными, в них сохраняется, однако, определенный запас накопленной ими энергии возбуждающего излучения, который может быть освобожден в виде «вспышки» видимого света при воздействии на фосфор инфракрасных лучей.

Это явление наблюдается, конечно, не на всех фосфорах, а лишь на специально приготовленных; помимо вещества, дающего обычную люминесценцию, требуется введение следов подходящего специального второго активатора. Нужно обеспечить накопление энергии со слабой спонтанной эмиссией света и большой чувствительностью к инфракрасным лучам при обычной температуре. Чтобы получить фиксированное изображение

этого явления, фосфоресцирующий слой приводят, как и раньше, в контакт с обыкновенной фотопластинкой¹⁾.

Первая группа веществ, которые могут быть использованы, состоит из сульфидов или селенидов щелочноземельных металлов (чистых или в смесях друг с другом или с другими веществами) с добавлением двух активаторов. Частичная замена серой увеличивает люминесценцию, смещая эмиссию, вызываемую инфракрасными излучениями, из красной области в желтую.

Точно так же сернистый кальций в присутствии следов церия дает зеленую фосфоресценцию, а при добавлении очень небольшого количества самария достигается чувствительность этого фосфора к инфракрасным лучам. В свою очередь чистый селенид стронция, активированный самарием или европием, а по данным других авторов и тербием, слабоактивен под действием инфракрасных лучей, но прибавление небольшого количества сернистого кальция или окиси кальция значительно улучшает его в этом отношении. Оптимальная длина волны при таком активировании равна $1,17\mu$ для сернистого кальция и $0,92\mu$ для селенида стронция. Максимум эмиссии в видимой части спектра наблюдается при $0,662$ и $0,563\mu$ соответственно. Некоторые из этих фосфоресцирующих веществ, например сернистый стронций, сохраняют активность в течение двух недель после возбуждения, так что яркость под действием инфракрасных лучей к этому моменту все еще больше половины той величины, которая имеет место непосредственно после возбуждения. Фосфоры группы сернистый цинк — сернистый кадмий, которые активированы марганцем, таллием, ванадием и лантаном, обладают заметной чувствительностью к инфракрасным лучам; среди них наибольший эффект дает сочетание марганца и меди.

По данным других авторов, фосфоресцирующие вещества на основе сернистого цинка обнаруживают заметную люминесценцию под действием инфракрасного излучения с длиной волны от 1 до 3μ , главным образом в области $1,25$ — $1,60\mu$ (максимум при $1,35\mu$) и в области от $0,7$ до $1,08\mu$, если они содержат достаточное количество свинца (например 4 — 5% серноокис-

¹⁾ В Советском Союзе разработкой и исследованием фосфоров, дающих «вспышку» под воздействием инфракрасных лучей, занималась в течение ряда лет группа сотрудников Физического института Академии наук СССР. Результаты этих работ изложены в ряде статей [76]. Специально о фотографировании в инфракрасных лучах с помощью «вспышечных» фосфоров см. статью З. Л. Моргенштерна [77]. В последние годы В. В. Антонов-Романовский, И. Б. Кейрим-Маркус, М. С. Порошина и З. А. Трапезникова успешно применили это явление для разработки дозиметрии γ -излучения, накопляющего в фосфоре определенную «световую сумму», высвобождаемую действием инфракрасных лучей (см. статью [78], а также доклады Советской делегации на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии в Женеве в 1955 г.). (Прим. ред.)

лого свинца). Малые количества марганца (0,10%) и следы меди (0,001%) заметно повышают чувствительности к инфракрасным лучам. Охлаждение до температуры жидкого азота не только усиливает это явление, но и совершенно видоизменяет его. При применении излучения с длинами волн, близкими к $1,3 \mu$, при 77°K наблюдается только одна полоса эмиссии в видимой части спектра. Нагревая затем экран до 25°C , получают под действием тех же излучений нормальную эмиссию в зеленой и желтой областях.

Выше были приведены, конечно, лишь немногие примеры используемых веществ, в которых следы примесей совершенно изменяют действие инфракрасного излучения. Некоторые авторы полагают, что это явление эмиссии связано с бимолекулярным механизмом фосфоресценции. Согласно Элликсону (1946 г.), можно определить визуальную эффективность фосфоресцирующего вещества как визуальную реакцию, вызываемую им на каждый квант излучаемого света, разделенную на визуальную реакцию на квант, соответствующий максимуму кривой чувствительности глаза. Спектр излучения некоторых фосфоресцирующих веществ (например сернистого стронция, активированного церием и самарием), возбуждаемых под влиянием инфракрасного излучения, может быть представлен двумя кривыми Гаусса.

Элликсон в 1946 г. измерил изменение во времени общего количества света, испускаемого различными образцами фосфоресцирующих веществ, с одной стороны, под влиянием не разложенного в спектр инфракрасного излучения и, с другой стороны, после нагревания. В случае сернистого стронция, активированного, как указано выше, и селенида стронция, активированного самарием и европием, светосумма в первом случае гораздо более высока, чем во втором. Но в случае сернистого стронция, активированного самарием и европием, наблюдается обратное. Если построить зависимость яркости от времени, то для двух первых фосфоресцирующих веществ получается прямая, а для третьего вещества — совершенно отличная от нее кривая.

Хотя никакие теоретические соображения не лимитируют использования этого нового фосфоресцентного метода, это «антистоксово» излучение, испускаемое под действием инфракрасных лучей и фиксируемое на панхроматической пластинке, позволяет легко фотографировать в инфракрасных лучах по крайней мере до $1,5 \mu$. В качестве примера практического применения Пауль [79] указывает, что одно из этих фосфоресцирующих веществ в течение нескольких часов после возбуждения дает очень четкое изображение линии $15\,299 \text{ \AA}$, излучаемой дугой в парах ртути при экспозиции всего 5 сек. (спектрограф с отверстием $f: 7$ с кварцевой оптикой и щелью в $0,1 \text{ мм}$). При увеличении экспозиции до 30 сек. линии с меньшей длиной волны

оказываются переэкспонированными. При таких условиях опыта, конечно, невозможно фотографировать линию $15\ 299\ \text{\AA}$ на гиперсенсibilизированных инфракрасных пластинках типа IZ.

Согласно Бергу и Кайзеру эти экраны, чувствительные к инфракрасным лучам, могут быть использованы для рентгенографии, так как они дают возможность не прибегать к специальным рентгеновским пленкам и работать вдали от колбы, испускающей жесткое излучение. Эти экраны аккумулируют энергию жесткого излучения источника, которая при облучении скрытого изображения инфракрасными лучами вызывает видимую эмиссию.

Дестрио в 1940 г. сделал попытку классифицировать состояния фосфоресцирующего вещества в зависимости от влияния инфракрасных лучей, электрического поля и повышения температуры. Он различает состояния:

1) *малой длительности*, проявляющиеся в виде видимого излучения, чувствительные к действию температуры и нечувствительные к действию электрических полей; инфракрасные лучи вызывают в случае этих состояний эффект высвечивания, о котором шла речь ранее (стр. 204);

2) *большой длительности* трех родов: первые дают под действием инфракрасных лучей эмиссию в видимой области, на них не действуют ни температура, ни электрическое поле; вторые дают яркую эмиссию при повышении температуры (электрическое поле не действует); третьи соответствуют возвращению в нормальное состояние как при повышении температуры, так и под действием электрического поля. В отношении двух последних состояний инфракрасное излучение может снимать эффект возбуждения, не вызывая эмиссии света.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как правило, чувствительность фотографического метода много больше чувствительности фосфорографического метода в той области, где они оба могут быть применены; при втором способе получаются, кроме того, снимки с большей зернистостью, но зато он позволяет использовать безусловно более далекую область инфракрасных излучений. Мы не останавливаемся здесь подробнее на изложенных выше соображениях, которые указывают, что нельзя надеяться на существенное расширение области чувствительности фотоэмульсий. Наоборот, в случае фосфорографии априори ничто не препятствует найти вещество, в котором излучение с длиной волны, например, $3-4\ \mu$ вызывало бы эффект тушения или стимуляции свечения. Наконец, фосфорография позволяет суммировать обнаруживаемые эффекты при увеличении времени экспозиции, хотя и в меньшей степени, чем фотография.

§ 15. Фотоэлементы и их применение

Фотоэлементами называют три типа приемников, основанных на весьма различных принципах: фотоэлементы с внешним фотоэффектом (эмиссионные), фотоэлементы с внутренним фотоэффе-

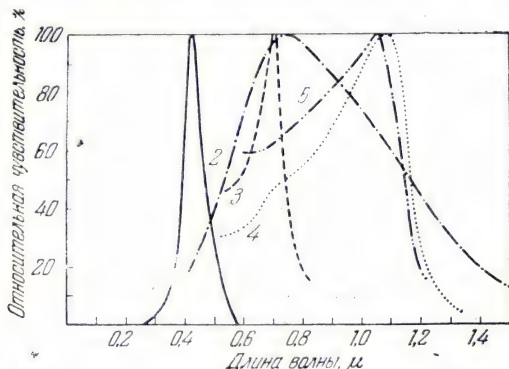


Рис. 114. Спектральная чувствительность фотоэлементов различных типов.

1 — калиевый фотоэлемент; 2 — селеновый фотоэлемент; 3 — меднозакисный фотоэлемент; 4 — таллиевый фотоэлемент (Осрам); 5 — таллиевый фотоэлемент (Сема) [80].

том (фотосопротивления) и фотоэлементы с запирающим слоем. Спектральные чувствительности фотоэлементов различных типов приведены на рис. 114. Рассмотрим эти типы последовательно.

ФОТОЭЛЕМЕНТЫ С ВНЕШНИМ ФОТОЭФФЕКТОМ ¹⁾

Сравнительно до недавнего времени эти фотоэлементы, катоды которых представляли собой обычно тонкие слои щелочных металлов с гидрированной поверхностью, были чувствительны только в видимой и ультрафиолетовой областях. С увеличением атомного веса металла максимум чувствительности смещается в сторону

¹⁾ Действие этих приборов основано на явлении фотоэлектронной эмиссии, т. е. вырывания светом электронов из поверхности металлов. В принципе фотоэлемент представляет собой баллон, содержащий светочувствительный катод и металлический электрод — анод, собирающий вырванные светом из поверхности катода электроны. Прибор включается в цепь какого-нибудь генератора напряжения, например, батареи, последовательно с измерительным прибором или входным сопротивлением электронно-ламповой усилительной схемы. Различают фотоэлементы вакуумные и газонаполненные; у первых баллон откачан до высокого вакуума, у вторых — заполнен каким-нибудь неактивным газом (аргоном или неоном) при низком давлении. При постоянном освещении ток в цепи вакуумных фотоэлементов достигает насыщения при напряжении между катодом и анодом в несколько десятков вольт и в даль-

длинных волн. Применяя щелочной металл с наибольшим атомным весом (цезий), удалось изготовить фотоэлементы, «красная граница» чувствительности которых лежит при $1,2 \mu$, а максимум чувствительности — около $0,8 \mu$ (рис. 115).

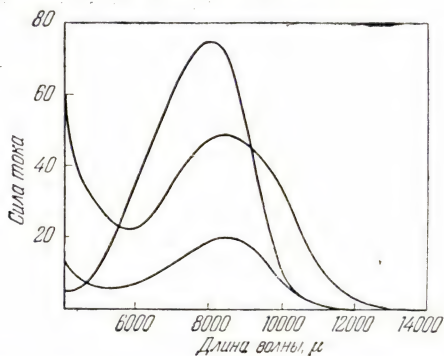


Рис. 115. Спектральная чувствительность различных цезиевых фотоэлементов [81].

Наилучшие результаты в инфракрасной области спектра получены с оксидно-цезиевым фотоэлементом, в котором на серебряной подложке находится промежуточный слой окиси цезия (Cs_2O), покрытый тонким слоем металла (Cs). В других фотоэлементах катод также состоит из нескольких последовательных слоев¹⁾.

нейшем от этого напряжения не зависит. В газонаполненных элементах в результате процессов ионизации газа ударами быстрых электронов фототок очень резко возрастает с напряжением, благодаря чему чувствительность газонаполненных элементов может быть значительно выше, чем вакуумных. С другой стороны, в вакуумных фотоэлементах фототок очень строго пропорционален интенсивности падающего на катод света (при постоянном спектральном составе), тогда как в газонаполненных фотоэлементах линейная зависимость между током и светом соблюдается хуже. Инерционность газонаполненных фотоэлементов также выше, чем вакуумных. Этими соображениями и руководствуются при выборе фотоэлемента того или иного типа. (Прим. ред.)

¹⁾ Чувствительность современных фотоэлементов не превышает нескольких сотен мкА/лм. Поэтому в большинстве случаев, особенно при измерении интенсивности спектрально разложенного излучения, фототоки бывают очень малы, и непосредственное их измерение представляет чрезвычайно большие трудности. Обычно прибегают к усилению фототоков при помощи ламповых усилительных схем. Для этой цели очень хорошо подходят фотоэлементы с внешним фотоэффектом, так как их внутреннее сопротивление огромно и в их цепь потому можно включать очень большие нагрузочные сопротивления (до 10^{10} — 10^{11} ом), на которых даже слабый ток создает достаточное для последующего усиления падение потенциала. Подробные данные о расчете и конструировании такого рода схем можно найти в книге: А. М. Бонч-Бруевич, Применение электронных ламп в экспериментальной физике, ГТТИ, М., 1956).

В последнее десятилетие очень широкое распространение получили также так называемые фотоэлектронные умножители (сокращенно: ФЭУ)—

**ФОТОЭЛЕМЕНТЫ С ВНУТРЕННИМ ФОТОЭФФЕКТОМ
(ФОТОСОПРОТИВЛЕНИЯ)**

В этих приемниках использовано явление уменьшения электропроводности некоторых веществ под действием инфракрасных лучей. В принципе установка состоит из последовательно соединенных светочувствительного элемента, батареи аккумуляторов и гальванометра, который отклоняется при освещении светочувствительного элемента инфракрасными лучами. Рассмотрим сперва чувствительность некоторых минералов, а затем перейдем к фотосопротивлениям, применяемым на практике.

а) На рис. 116 приведены кривые спектральной чувствительности молибденита. Можно видеть, что значительные расхождения наблюдаются не только между сплошными кривыми *A* и *B*, относящимися к одному образцу, и пунктирными кривыми *C* и *D*, относящимися к другому образцу, но и между кривыми *A* и *B*, с одной стороны, и кривыми *C* и *D* — с другой, относящимися к одному и тому же образцу. Изменение проводимости под действием света представляет собой весьма сложное явление. Кобленц с сотрудниками исследовали влияние интенсивности возбуждающего излучения, температуры (с падением температуры наблюдается значительное увеличение фототока, рис. 117), времени освещения и механических воздействий (ковка, плетение и т. п.).

приборы, в которых первичный фототок усиливается с помощью явления вторичной электронной эмиссии, т. е. вырывания из поверхности некоторых веществ (эммитеров) электронов под действием бомбардировки их достаточно быстрыми электронами. При этом число вновь вырванных электронов может при известных условиях превосходить число первичных, бомбардирующих эмиттер электронов. ФЭУ содержит, кроме светочувствительного катода и анода, ряд эмиттеров (до 13—14 штук). Между каждыми двумя эмиттерами, а также между катодом и первым эмиттером и анодом и последним эмиттером поддерживается напряжение в 100—200 в. Электроны, вырванные светом из поверхности катода, ускоряются полем и фокусируются на первом эмиттере, где они «размножаются». Поток электронов с первого эмиттера, более сильный, чем первичный фототок, — снова ускоряется полем, размножается на втором эмиттере и т. д. В результате такого многократного размножения электронов первичный ток может усиливаться в десятки и сотни тысяч раз, и чувствительность ФЭУ может достигать значений в десятки а/лм . С конструкцией, свойствами и применениями ФЭУ можно ознакомиться подробнее по книге: Н. О. Чечик и др., *Электронные умножители*, ГТТИ, М., 1957.

Советской электровакуумной промышленностью выпускается довольно широкий набор фотоэлементов и ФЭУ различных типов. Из числа последних для работы в инфракрасной области пригоден ФЭУ-22 с оксидно-цезиевым массивным (работающим на отражение) катодом. Область спектральной чувствительности этого ФЭУ простирается несколько дальше 1μ с максимумом около $0,8 \mu$. (Прим. ред.)

В период с 1919 по 1922 г. были опубликованы многочисленные работы, посвященные этому вопросу [обзор см. в Journ. Opt. Soc. of America 4, 249 (1920).]

Явление фотопроводимости наблюдается главным образом в сульфидах металлов: молибдените (молибденовый блеск), акантите (серебряный блеск), пираргирите (сурьмяно-серебряная обманка) и т. п. Чувствительность синтетических образцов сульфидов всегда значительно ниже чувствительности естественных образцов и иногда даже равна нулю. Однако последние непригодны для практического использования, если фототоки усиливаются при помощи электронных ламп, так как их свойства весьма сильно зависят от примесей и включений, что приводит к появлению сильно мешающих паразитных токов (электрических шумов).

б) Ниже будет рассмотрено практическое применение фото-

сопротивлений для обнаружения инфракрасных лучей. Селеновые фотосопротивления чувствительны только до 0,8 μ . Добавляя к селену различные количества теллура, можно, однако, сдвигать красную границу чувствительности. (На рис. 118 максимальное отклонение гальванометра для каждого фотоэлемента принято за 10 единиц.) Особый интерес представляют таллофидные фотоэлементы (таллофид — сплав окиси таллия с сульфидом таллия), изобретенные Кейзом в 1917 г. Они обладают сопротивлением порядка нескольких сотен мгом и хорошо подходят для усиления фототоков. Спектральная чувствительность фотосопротивления с сульфидом таллия простирается от видимой части спектра до приблизительно 1,45 μ с максимумом около 0,95 μ . Чувствитель-

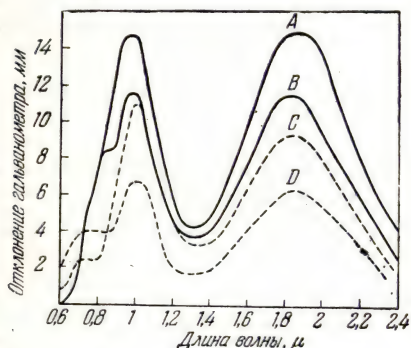


Рис. 116. Фотопроводимость молибденита:

A и B относятся к первому образцу; C и D — ко второму [82].

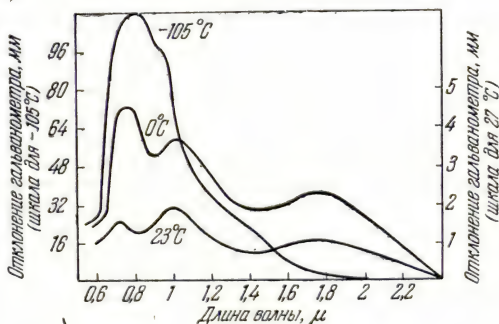


Рис. 117. Влияние температуры на фотопроводимость молибденита [82].

ность *сульфидсвинцового* фотосопротивления имеет максимальное значение около $2,5 \mu$ и границу около $3,6 \mu$. При $0,4$ и $3,3 \mu$ чувствительность составляет всего 20% от максимального значения (рис. 119). Согласно Моссу (1947 г.), при переходе от комнатной температуры к температуре жидкого воздуха длина волны, соответствующая 50% максимальной чувствительности, изменяется от $2,9$ до $4,1 \mu$.

Фотосопротивления двух последних типов (сульфиды таллия и свинца) обладают сопротивлением между $0,1$ и 20 мгом ; на них

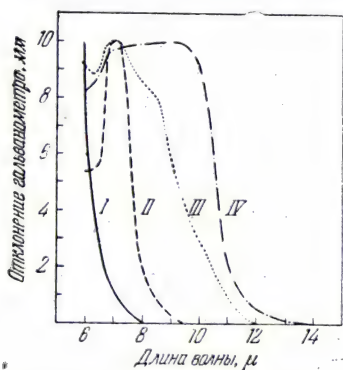


Рис. 118. Спектральная чувствительность различных фотоэлементов с внутренним фотоэффектом (фотосопротивления).

I — селеновый фотоэлемент с очень тонким слоем; II — то же с более толстым слоем; III — тонкий слой селена с теллуром; IV — сульфид таллия [83].

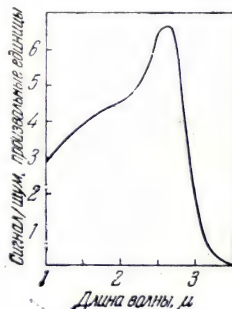


Рис. 119. Спектральная чувствительность сульфидсвинцового фотоэлемента [84].

можно подавать напряжение от 45 до 90 в , не уменьшая устойчивости режима их работы. Они способны противостоять прямому действию интенсивного излучения, например, солнца без заметного изменения свойств, что не имеет места для селеновых и таллоидных фотоэлементов. Для фотосопротивлений из сульфида таллия зависимость между фототоком и интенсивностью падающего излучения линейна лишь до $0,02$ свечи на 1 м^2 , линейность же фотосопротивлений из сернистого свинца сохраняется до 40 свечей на 1 м^2 . Для обоих типов фотосопротивлений отношение шума к полезному сигналу остается приблизительно постоянным для частот модуляции, не превосходящих нескольких тысяч герц. Сульфидсвинцовые фотосопротивления обладают временем ответа (реакции) около $0,001 \text{ сек.}$, что значительно меньше времени реакции термостолбиков Шварца ($0,1 \text{ сек.}$) и болометров-термисторов ($0,01 \text{ сек.}$). Понижение температуры до 0° С или до температуры твердой углекислоты вызывает

увеличение чувствительности некоторых сульфидсвинцовых фотосопротивлений в 30—100 раз. При понижении температуры до 20—90° К отношение сигнал/шум при той же энергии возрастает почти в 300 раз по сравнению с его значением при комнатной температуре. Однако с уменьшением температуры время реакции возрастает. Согласно Моссу, при 290° К интенсивность сигнала падает на 37% за 14 мсек., а при 20° К — за 340 мсек. Впрочем, влияние понижения температуры зависит от способа изготовления фотослоев: при химических

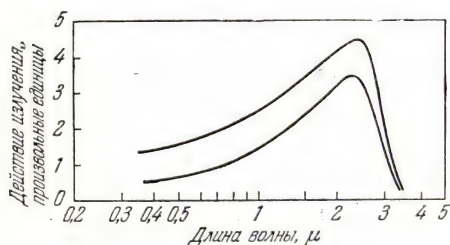


Рис. 120. Спектральное распределение действия излучений на детектор из галлена (PbS) (эффект Беккереля) [85].

способа нанесения чувствительного слоя температура оказывает более сильное влияние, чем при использовании методов испарения и катодного распыления. Излучение с длиной волны 2,5 м, частотой модуляции 90 гц и интенсивностью $3 \cdot 10^{-11}$ вт вызывает при падении на фотоэлемент с поверхностью в 3 мм² сигнал, равный шуму. Согласно Сюзерленду, отношение сигнал/шум в 100 раз больше, чем для термостолбика Шварца. Таким образом, мы имеем дело с весьма ценным прибором, который можно отнести к наиболее замечательным изобретениям, сделанным в области фотоэлементов за последние годы. Мысль об использовании сульфида свинца возникла в результате наблюдения эффекта Беккереля, вызываемого лучами с длиной волны до 3,4 м¹). Эти наблюдения привели к изготовлению фотоэлементов из расположенных друг подле друга кристал-

¹) Напомним, что этот эффект (рис. 120) наблюдается на кристалле свинцового блеска, закрепленном в зажиме и находящемся в контакте с острием, которое должно касаться кристалла в правильно выбранной точке. Если освещать место контакта модулированным или немодулированным светом, то в первом случае эффект можно наблюдать при помощи низкочастотного усилителя, включенного между кристаллом и острием, а во втором — при помощи короткопериодного гальванометра. В качестве электродов вместо острия можно также применять электролит. Некоторые авторы считают, что этот эффект имеет фотоэлектрическое происхождение, другие — что он обусловлен термоэлектрическими явлениями. Во всяком случае можно утверждать, что кристаллы свинцового блеска обладают чувствительными участками, как и при их использовании для детектирования радиоволн. Однако связь между этими двумя явлениями еще не установлена с достаточной надежностью. С другой стороны, Клумб и Кох указывают, что вольфрам-кремниевые детекторы, широко используемые для обнаружения сантиметровых волн, нечувствительны к волнам короче 15 мм. Они совершенно непригодны для обнаружения излучения ртутно-кварцевых ламп (длина волны — несколько сотен микрон).

лов свинцового блеска. Однако эти фотосопротивления обладали многочисленными нечувствительными зонами и поэтому значительно уступали по своим качествам фотоэлементам из синтетического сульфида свинца.

Как уже указывалось, существуют два основных метода изготовления светочувствительных слоев: химический метод и метод катодного распыления. Детали технологии получения таких слоев все еще держатся экспериментаторами в секрете, и механизм их действия, по-видимому, также недостаточно выяснен¹⁾. Хотя мы и включили их в группу фотоэлементов с внутренним фотоэффектом, возможно, что под действием излучений в сульфидсвинцовых фотоэлементах протекают и другие процессы.

Были сделаны многочисленные попытки расширить длинноволновую границу чувствительности фотоэлементов с внутренним фотоэффектом. Использование селенида и теллурида свинца позволяет расширить область применения фотоэлемента по крайней мере до $4\text{ }\mu$ (для селенида с двумя максимумами около $1,6$ и $3,6\text{ }\mu$ и временем реакции $50 \cdot 10^{-6}$ сек.) [77]. Однако, несмотря на столь обнадеживающие результаты, по-видимому, еще до сих пор сила фототока на единицу падающей энергии меньше, чем в сульфидсвинцовых фотоэлементах. Синтетический сульфид висмута обладает практически полезной чувствительностью в инфракрасной области за $4\text{ }\mu$, но не до $7\text{ }\mu$, как полагали некоторые авторы, в измерениях которых вкрались ошибки вследствие неучета рассеяния света в спектрометре²⁾.

¹⁾ За последние годы в связи с бурным развитием теории полупроводников и их практическими применениями положение радикально изменилось. Для общего ознакомления с этими явлениями можно рекомендовать книгу: А. Ф. Иоффе, Полупроводники в современной физике, М.—Л., 1954. (Прим. ред.)

²⁾ По данным, приводимым в указанной книге А. Ф. Иоффе, граница светочувствительности сернистого свинца лежит около $3\text{ }\mu$ при комнатной температуре, около $4\text{ }\mu$ при температуре жидкого воздуха и около $4,5\text{ }\mu$ при температуре жидкого водорода. Для теллуристого свинца границы фото чувствительности лежат соответственно при 4 , 5 , 6 и $7\text{ }\mu$. Чувствительностью в инфракрасной области спектра обладают также теллуриды: медь (до $2,2\text{ }\mu$), серебро (до $3\text{ }\mu$), цинк (до $2,6\text{ }\mu$), кадмий и ртуть (до $3,2\text{ }\mu$), сурьма (до $3,6\text{ }\mu$) и висмут (до $4\text{ }\mu$). Время спадаания повышенной излучением проводимости этих слоев до нормального темнового значения измеряется несколькими десятитысячными долями секунды, а при повышении температуры уменьшается до нескольких микросекунд. Решающее влияние на величину и спектральное распределение чувствительности этих веществ имеет наличие в них поглощенного кислорода. Фото чувствительность может возрастать в сотни раз, а инфракрасная граница смещаться на $1-2\text{ }\mu$. Наличием поглощенного кислорода объясняется, по-видимому, и некоторое несоответствие между чувствительностью этих веществ в далекой инфракрасной области спектра и их электрическими характеристиками. Подробный обзор данных о современных фотосопротивлениях см. в «Справочнике по фотосопротивлениям», М., 1957. Там же приведена библиография по этому вопросу. (Прим. ред.)

ФОТОЭЛЕМЕНТЫ С ЗАПИРАЮЩИМ СЛОЕМ (ВЕНТИЛЬНЫЕ ФОТОЭЛЕМЕНТЫ)

Так же как и в фотосопротивлениях, в этих фотоэлементах используется внутренний фотоэффект в полупроводниках. При особых условиях (наличии границы между полупроводниками с электронной и дырочной проводимостью) такой фотоэлемент под действием света сам становится источником э. д. с. и включение в цепь батареи становится излишним. Этому явлению, которое раньше называлось актиноэлектрическим эффектом, были посвящены многочисленные исследования Кобленца и его сотрудников. Кристаллы винной кислоты обнаруживают такой эффект с максимумом интенсивности около $10\,500\text{ \AA}$, который почти не зависит от температуры, но сильно меняется в зависимости от ориентации кристаллографических осей относительно падающего излучения. Этот эффект наблюдается и во многих сульфидах и оксидах металлов. Практическое применение нашли меднозакисные и селеновые фотоэлементы. Конструкция фотоэлементов с запирающим слоем, естественно, сильно отличается от конструкции фотосопротивлений. Меднозакисные и селеновые фотоэлементы весьма устойчивы и прочны и не требуют соблюдения специальных предосторожностей при работе с ними. К сожалению, как это видно из рис. 114 (стр. 211), чувствительность этих фотоэлементов ограничена весьма близкой инфракрасной областью¹⁾.

ПРИМЕНЕНИЯ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ

Применение в спектроскопии. Фотоэлементы в соединении с ламповыми усилителями являются превосходными детекторами для инфракрасной спектроскопии. Они должны обладать следующими качествами: постоянством ответа, достаточной силой фототока и достаточной протяженностью спектральной области, в пределах которой возможно практическое использование фотоэлемента. Неудобство применения фотоэлементов заключается в том, что они являются селективными приемниками лучистой энергии и поэтому при изучении распределения энергии в спектре того или иного источника необходимо произвести калибровку фотоэлемента при помощи неселективного приемника²⁾.

¹⁾ Меднозакисные фотоэлементы с запирающим слоем в настоящее время почти вышли из употребления. При измерениях в видимой части спектра чаще всего применяются селеновые фотоэлементы этого типа, кривая спектральной чувствительности которых довольно близко подходит к кривой чувствительности человеческого глаза. В более длинноволновой части спектра применяются серносеребряные вентильные фотоэлементы, область спектральной чувствительности которых простирается до $1,3\text{ }\mu$. (Прим. ред.)

²⁾ Само собой разумеется, что эта неселективность фотоэлементов не имеет значения при абсорбционных измерениях. В частности с фотоэлементом работает наиболее распространенный спектрофотометр СФ-4. (Прим. ред.)

На рис. 121 приведена кривая, изображающая отношение отклонения гальванометра в схеме с талофидным фотоэлементом к его отклонению в схеме с термостолбиком Хильгера (висмут—серебро) для излучения одной и той же длины волны. В данных условиях опыта, примерно между 0,87 и 1,08 μ фотоэлемент оказывается более чувствительным, чем термостолбик в схеме с гальванометром. То же имеет место в определенных спектральных областях для фотоэлементов из сульфида, селенида и теллурида свинца. Сульфидсвинцовые фотоэлементы, по-видимому, наиболее пригодны в области между 1,4 и 3 μ . Пользуясь фотоэлементами, Сюзерленд сумел разрешить в колебательно-вращательном спектре паров воды две линии, разделенные промежутком $0,14 \text{ см}^{-1}$ и расположенные около 3970 см^{-1} , тогда как наилучшее разрешение, достигаемое при помощи других детекторов, составляло около $0,8 \text{ см}^{-1}$. Как было указано выше, термостолбик или болометр в большей или меньшей степени пригодны для усиления первичных токов электронными лампами. Токи, даваемые фотоэлементами, легко могут быть усилены в 10^6 раз и более. В этом отношении фотоэлементы обладают неоспоримым преимуществом. Кроме того, они механически более устойчивы, чем «тепловые приемники», однако их геометрическая форма с большим трудом может быть согласована с формой изображения щели спектрографа. По сравнению с фотопластинками, которые применимы в той же спектральной области, фотоэлементы обладают тем неудобством, что они неспособны аккумулировать во времени действие падающего излучения.

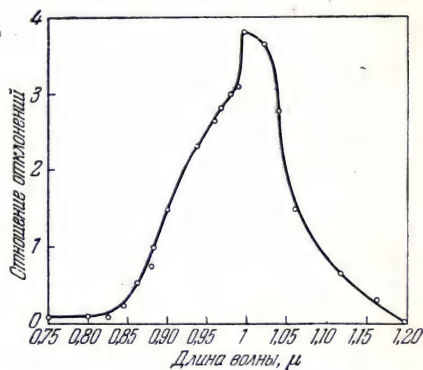


Рис. 121. Сравнение чувствительности талофидного фотоэлемента с чувствительностью термостолбика [86].

Телефония и телеграфия с помощью инфракрасных лучей. Почему при передаче на расстояние в несколько километров или несколько десятков километров иногда выгодно воспользоваться инфракрасными лучами, хотя применение их часто более затруднительно, чем применение видимых лучей или радиоволн? Прежде всего, использование невидимых лучей позволяет лучше сохранить секретность передачи, а из невидимых лучей инфракрасные лучи представляют больший интерес, чем ультрафиолетовые, так как они слабее рассеиваются атмосферой, что увеличивает дальность передачи. С другой стороны, в случае обычных

радиоволн, даже коротких, обычно трудно сконцентрировать всю испускаемую энергию в сравнительно узком пучке, так что переданное сообщение может быть обнаружено посторонними лицами. Напротив, при использовании инфракрасных лучей и соблюдении некоторых предосторожностей в выборе и применении зеркал, направляющих инфракрасные лучи в определенном направлении в виде резко ограниченного пучка, этот недостаток устраняется. Вуд описал остроумную систему передачи и приема, которая, хотя и не предназначена для инфракрасных лучей, может оказаться весьма полезной.

Принципиальная схема этого устройства такова. Лампа накаливания с весьма плотной вольфрамовой спиральной нитью помещается в фокусе

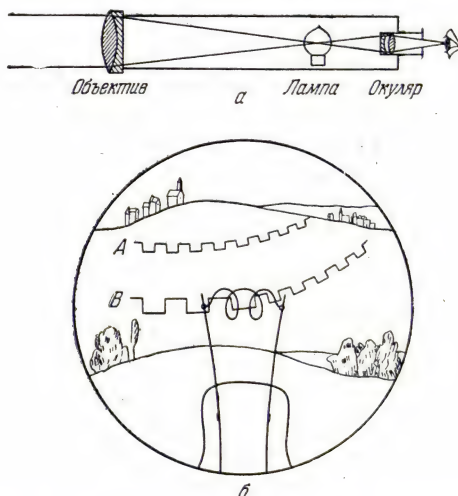


Рис. 122. Принцип устройства для секретной связи (а) и вид пейзажа сквозь лампу (б) [87].

объектива зрительной трубы, который совместно с линзой слабого увеличения дает увеличение до 14 раз (рис. 122, а). Такое устройство дает весьма узкий световой пучок, и глаз, помещенный позади окуляра, видит сквозь прозрачную колбу лампы удаленный пейзаж, который накладывается на изображение нити (увеличения нити и пейзажа различны; рис. 122, б). Испускаемое излучение можно видеть только в этой зоне пейзажа, изображение которой накладывается на изображение спирали лампы.

Поэтому сигналы можно наблюдать только из определенной части прерывистой линии В. Для приема служит вторая зрительная труба такого же устройства. Снабдив передающую трубу подходящим светофильтром, а принимающую—фотоэлементом, чувствительным к инфракрасным лучам, можно посылать и принимать инфракрасные сигналы.

Однако инфракрасные лучи практически бесполезны при весьма плохой погоде, тогда как короткие волны в этих же условиях легко проходят через атмосферу.

Для инфракрасной телеграфии и телефонии прежде всего требуется приемник, обладающий весьма малой инерцией. В случае телеграфии можно применить комбинацию термостолбика или болометра с безынерционным (например, струнным) гальванометром, допускающую возможность приема световых сигналов, посылаемых с довольно малыми интервалами. Подобная передача с применением инфракрасных лучей на расстоянии 14 км была осуществлена в 1918 г. Стивенсом и Ларигальди, которые в качестве приемника пользовались термостолбиком с весьма малой теплоемкостью. Скорость передачи значительно возрастает при использовании в качестве приемника фотоэлемента и модулировании инфракрасных лучей от передатчика вращающимся диском с отверстиями.

Для целей телефонии пригодны лишь термостолбики или болометры с очень малой инерционностью, т. е. с очень малой теплоемкостью; фотоэлементы должны реагировать на излучение менее чем за 0,1 сек. Чем больше частота модуляции света, тем выше качество передачи речи.

Существуют различные виды оптической телефонии, в зависимости от того, производится ли непосредственная модуляция излучений, испускаемых источником¹⁾, или же непрямая модуляция светового пучка²⁾. В первом способе в принципе микрофон через трансформатор передает источнику света колебания тока, вызываемые звуковыми колебаниями. Источник света должен обладать возможно большей интенсивностью, чтобы дальность передачи была достаточно велика; необходимо, чтобы он точно следовал за звуковыми колебаниями с максимально возможной амплитудой и сохранением пропорциональности между колебаниями тока и колебаниями интенсивности излучения для всего используемого интервала акустических частот. Передатчик и приемник находятся в фокусе зеркал большого диаметра, что значительно увеличивает дальность передачи. Кроме дуговой лампы (постоянного тока), изображенной на рис. 123, а, применяют также гелиевую лампу, снабженную соответствующими светофильтрами. В последнем случае можно выделить резонансную линию 1,08 μ , которая в точности совпадает с областью максимальной светочувствительности таллофидного фотоэлемента и которую легко модулировать при помощи трехэлектродной лампы (рис. 123, б). Нам не известно, была ли также использована инфракрасная линия ртути 1,014 μ , которая, вероятно, представляла бы такое же преимущество. Модуляция излучения вне

¹⁾ То есть звуковые колебания непосредственно влияют на источник света. (Прим. перев.)

²⁾ То есть—сила света источника неизменна, а луч света модулируется звуковыми колебаниями по выходе из источника света. (Прим. перев.)

источника представляет крайне важную проблему. Она может быть осуществлена многочисленными способами: при помощи хорошо известных способов вращающегося диска или вибратора, при помощи ячейки Керра (особенно подходящей для весьма высоких частот, но обладающей тем недостатком, что в поляризующем устройстве тратится большое количество энергии), при помощи вращающегося с требуемой скоростью зеркала (от которого отражаются лучи, про-

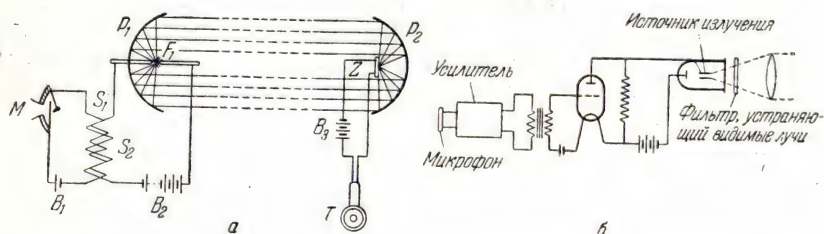


Рис. 123. Передающее устройство для инфракрасной телеграфии или телефонии:

а — F_1 — угольная дуга; M — микрофон; S_1S_2 — трансформатор; Z — принимающий фотоэлемент; T — телефон; P_1P_2 — вогнутые зеркала; $B_1B_2B_3$ — батареи (по Симону);
б — модулирование излучающей лампы (по Шретеру [80]).

шедшие через две весьма близко расположенные одна от другой слюдяные пластинки, на каждую из которых нанесен ряд перемежающихся непрозрачных и прозрачных линий, причем одна из пластинок неподвижна, а другая вибрирует вместе с мембраной микрофона), при помощи различных приспособлений, описанных в патентах, например в патенте Цейсса, где оптическая система под действием колебаний микрофона устраняет или восстанавливает полное внутреннее отражение в световой цепи. Модуляция света с очень высокой частотой (десятки mc) может быть также осуществлена в устройствах, основанных на диффракции света на стоячей ультразвуковой волне в кварце, жидкости или стекле (эффект Дебая — Сирса).

Принимающий фотоэлемент можно использовать непосредственно, без усиления. Однако в этом случае, во-первых, сильно уменьшается дальность передачи и, во-вторых, необходимость подавать на фотоэлемент повышенное напряжение создает непрерывный и весьма неприятный собственный шум приемника. Последний будет тем слабее, чем меньше количество рассеянного света по сравнению с интенсивностью излучения, получаемого от передатчика. В настоящее время принимающие фотоэлементы обычно соединяются с усилителями специальной конструкции. Укажем на одну опасность, которой следует остерегаться при конструировании аппаратуры для оптической телефонии.

Передающее и усиливающее устройства должны быть смонтированы и защищены таким образом, чтобы они не излучали посторонних волн, так как было бы бесполезно стремиться к усложнениям в системе секретной связи, если бы ее можно было обнаружить именно вследствие этих дополнительных приспособлений.

Ввиду применения инфракрасной телефонии в военном деле ей посвящено довольно небольшое число печатных работ. Однако тех кратких сведений, которые мы только что сообщили, по-видимому, достаточно, чтобы составить себе представление о применяемых системах. Приведем данные для одной из них. В устройстве Михельсена источником света служил положительный кратер дуги постоянного тока, свет которой модулировался с частотой 400 *гц* при помощи вращающегося сектора; вся видимая часть спектра поглощалась фильтром; телесный угол пучка составлял всего 6°. Приемник состоял из таллоидного фотоэлемента, соединенного через сопротивление с усилителем низкой частоты. Дальность действия этого устройства обычно достигала 28 *км*, а в одном случае, при подъеме устройства на 1150 *м*, когда видимость не превышала 20 *м*, прием мог производиться еще на расстояниях около 1 *км*. Библиография по различным устройствам оптической телефонии приведена в работе Мадза и Ролла [88].

Различные применения фотоэлементов. Как и в случае телефонии и телеграфии, мы имеем в виду применение инфракрасных лучей без спектрального разложения. Впрочем, эти применения столь многочисленны, что мы не можем попытаться перечислить их все. Достаточно лишь перенести различные применения из видимой в инфракрасную область, если переход к более длинным волнам может представить интерес. Такой случай, например, имеет место, когда полезна невидимость инфракрасных лучей и когда более значительная длина волны сообщает им особые свойства.

Представим себе строго ограниченный пучок инфракрасных лучей, имеющий постоянное направление и падающий на неподвижно закрепленный фотоэлемент. Если этот невидимый пучок пересекается идущим человеком, то вызванное этим изменение фототока может быть использовано либо для воздействия на счетчик, либо на сигнал тревоги (защита от воров), либо на любую другую систему (открыватель двери, управление аппаратами и т. п.). Избежать пересечения инфракрасного пучка ввиду его невидимости невозможно. В предохранительных устройствах (защита от воров) предусмотрен случай, когда вор, осведомленный об установке фотоэлемента, попытается заменить источник инфракрасных лучей, затемненный в момент пересечения пучка, другим источником (например простым карманным фонарем),

чтобы помешать работе сигнала тревоги. Чтобы воспрепятствовать этому, источник посылает модулированный световой пучок, так что любая попытка изменить пучок или заменить его другим включает сигнал тревоги.

В настоящее время широко распространены производственные устройства такого типа самого разнообразного назначения.

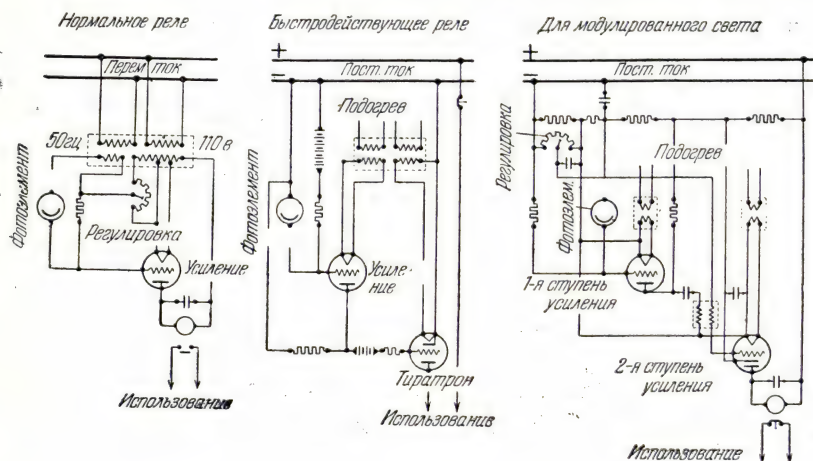


Рис. 124. Схемы фотоэлектрических реле.

Поскольку ток, возникающий в фотоэлементе, весьма слаб, то в этих устройствах предусмотрены усилитель и реле, питаемые непосредственно от силовой сети постоянного или переменного тока и пригодные также в случае модулированного излучения. В обычных установках необходимо иметь период модуляции около 0,1 сек., однако использование тиратрона позволяет обнаружить колебания тока фотоэлемента, если их длительность превосходит 0,001 сек. (рис. 124).

Не входя в детали, укажем на применение инфракрасной сигнализации в аэронавигации (по данным Мюллера). Чтобы самолет мог точно установить местонахождение посадочной площадки, вдоль пути следования устанавливаются инфракрасные прожектора (которые, впрочем, не должны обладать большой мощностью). Вогнутое зеркало, в фокусе которого находится таллофидный фотоэлемент, исследует дорогу впереди самолета, колеблясь между двумя положениями, симметричными относительно оси прибора. Фотоэлемент питается переменным током, положительный полупериод которого соответствует времени, в течение которого зеркало исследует поле направо от самолета, а отрицательный полупериод — времени исследования левой части поля. Если самолет

следует по пути, лежащему на равных расстояниях от инфракрасных сигналов, то гальванометр постоянного тока, соединенный через усилитель с фотоэлементом, сохраняет нулевое положение. Если же вследствие отклонения от правильного курса фотоэлемент приблизится к какой-либо линии сигналов, то стрелка гальванометра отклонится, что позволит немедленно найти поправку, которую следует внести в курс самолета. Аналогичное устройство, расположенное в плоскости, перпендикулярной к предыдущей, позволяет исправить отклонения от требуемой высоты полета. Так же как в случае оптической телефонии или телеграфии, в описанной системе инфракрасные лучи следует предпочесть радиоволнам ввиду большей легкости создания направленного пучка с ограниченным полем действия.

Избирательные приемники обычно могут быть использованы для обнаружения излучения достаточно нагретых тел, т. е. тел, испускающих достаточное количество лучистой энергии в области чувствительности приемника. Гретский отмечает возможность обнаружения судна по тепловым лучам, испускаемым его трубами. Таким же способом, используя инфракрасные лучи, испускаемые нагретыми газами глушителя, можно установить местонахождение самолета, автомобиля и т. п. В этих случаях в качестве контрмеры самолет может тащить на некотором расстоянии за собой «горячий горшок», который будет вводить в заблуждение приемник инфракрасных лучей. Развивая этот ход мыслей, можно легко представить себе устройство, дающее сигнал тревоги в случае пожара.

Укажем также на некоторые случаи, когда применение фотоэлемента, чувствительного к инфракрасным лучам, является единственно возможным. Так, охлаждающий механизм прокатного стана для мелкосортного железа должен перемещаться на некоторое расстояние после прохождения каждого изделия. Инфракрасные лучи от нагретого изделия могут управлять перемещающим устройством, если снабдить последнее соответствующим фотоэлементом. Однако при помощи фотоэлемента невозможно обнаружить человека по его собственному тепловому излучению, о котором будет говориться ниже, так как человеческое тело практически не испускает лучей с длиной волны, близкой к 1μ . По аналогичным причинам фотоэлементы непригодны для обнаружения айсбергов по различию между их излучением и излучением окружающей среды (см. опыты Стивенса и Ларигальди с термостолбиком). В двух последних случаях следует прибегать к «тепловым» приемникам, однако во всех других перечисленных нами случаях, если только не требуется избирательности ответа, эти приемники имеют несравненно меньшее значение для повседневного применения, чем фотоэлементы.

Известно, что многие фотоаппараты снабжаются фотоэлементами, показывающими освещенность объекта съемки (экспонометры). Этот прибор приобретает еще большее значение при съемке на пластинках, сенсibilизированных к инфракрасным лучам, поскольку в этом случае невозможно глазом оценить интенсивность актиничных лучей. Необходимо только, чтобы спектральные зоны чувствительности пластинки и фотоэлемента были весьма близки друг к другу.

Укажем на неудачу, постигшую фотографов, пытавшихся при помощи денситометра измерить серую оптическую плотность на цветном снимке. Так как фотоэлемент чувствителен к инфракрасным лучам, а красители прозрачны в этих лучах, то измеренные значения были ниже истинных. Для правильного измерения плотности необходимо снабдить фотоэлемент светофильтром, поглощающим инфракрасные лучи.

Наконец, отметим лишь для памяти многочисленные приборы с фотоэлементами, которые были сконструированы для измерения слабых освещенностей и которые, понятно, могут быть применены в инфракрасной области при использовании подходящих фотоэлементов.

ЭЛЕКТРОННО-ОПТИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ

Электронно-оптические преобразователи Зворыкина или фон-Арденне представляют собой приборы для превращения невидимого изображения, создаваемого инфракрасными лучами, в видимое.

Принципиальная схема этого прибора изображена на рис. 125. Обычная оптическая система дает изображение объекта на слое P , чувствительном к длинноволновому излучению. При помощи системы магнитных или электростатических линз и, если требуется, электронного умножителя это изображение превращается в электронное изображение, проецируемое на анод A и наблюдаемое при помощи флуоресцирующего экрана (в изображенной системе достигается шестикратное увеличение). Для осуществления такого превращения можно воспользоваться различными устройствами. В принципе все эти устройства основаны на том, что освещенность слоя P , меняющаяся от точки к точке в соответствии с падающим оптическим изображением, создает поток электронов, зависящий от освещенности и поэтому также изменяющийся от одной точки к другой. Именно эти электроны фокусируются на анод.

Понятно, что секреты изготовления флуоресцирующих экранов и, особенно, полупрозрачных светочувствительных слоев держатся в строгой тайне. Тем не менее, Теве и его сотрудники указывают, что электроды прежде всего покрывают слоем серебра

подходящей толщины (около 30 μ). Далее, на анод осаждают частицы фосфоресцирующего вещества, а на предварительно оксидированный серебряный слой катода — тонкий слой цезия. Полученный фотокатод состоит из слоев $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Ag}-\text{Cs}$ и обладает чувствительностью к началу инфракрасной области (см. стр 212). Согласно указанным авторам, «испускаемые электроны являются не электронами проводимости металлического слоя, а освобождаются из адсорбированных и светочувствительных атомов Cs (или в некоторых случаях из атомов Rb или K)...; чувствительность таких катодов зависит главным образом от числа адсорбированных атомов и достигает максимума при сравнительно небольшом числе этих атомов...; практически фотокатоды осаждают на слой металла, который непрерывно пополняет запас электронов, испускаемых адсорбированными атомами». Необходимо, чтобы слой металла был достаточно тонок для пропускания большей части падающего излучения.

Электронная трубка может быть установлена на телескопе или микроскопе. В этих случаях она служит для расширения области видимости глаза до 1,1 или 1,2 μ . Когда чувствительность фотокатодов будет расширена за эту границу, их можно будет приспособить к трубке описанного типа. Существующие устройства позволяют весьма отчетливо наблюдать линию ртути 1,014 μ и с большим трудом линию ртути 1,13 μ . Таким же способом можно различать в темноте предметы, освещаемые невидимыми лучами подходящей длины волны, и производить съемку этих предметов в условиях, когда недостаточная освещенность не позволяет производить прямое фотографирование при помощи пластинок, чувствительных к тем же инфракрасным лучам.

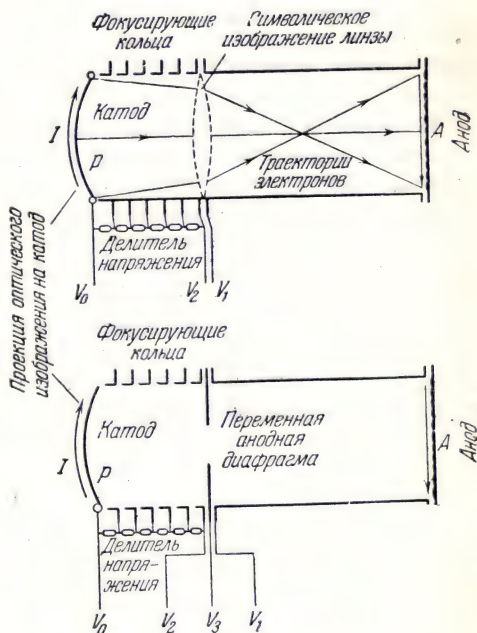


Рис. 125. Принципиальная схема электронно-оптического преобразователя с переменным увеличением.

При помощи электронной трубки удается до некоторой степени видеть ночью или избегать препятствий в тумане. Во всех своих видах это устройство позволяет превращать изображение, даваемое невидимыми длинноволновыми лучами, в другое изображение, даваемое более коротковолновыми видимыми лучами. (Наоборот, при использовании фотокатода, чувствительного к ультрафиолету, можно было бы таким же способом увеличить длину волны.)

В газете «Тайм» был приведен рисунок, изображающий электронный телескоп, установленный на ручном пулемете. Цель «освещается» пучком инфракрасных лучей из прожектора, также установленного на пулемете. Прицеливаясь при помощи фосфоресцирующего экрана телескопа, изображенный на рисунке американский солдат пользуется этим орудием, как обычным пулеметом при дневном освещении. Это сообщение показывает, каких успехов удалось достигнуть в преодолении значительных трудностей, связанных с большим весом, громоздкостью и хрупкостью конструкции на основе столь сложного лабораторного прибора, перенесенного в условия открытого поля.

ГЛАВА 5

ИСТОЧНИКИ ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

(Законы излучения; применение к оптической пирометрии)

Испускание инфракрасных лучей представляет собой весьма широко распространенное явление, поскольку во всех тех случаях, когда мы ощущаем заметный тепловой эффект, можно быть почти уверенным в присутствии инфракрасного излучения. Как было указано, поглощение всех видов излучений ведет к нагреванию тела, но так как у большинства нагретых тел максимум энергии равновесного излучения лежит в инфракрасной части спектра, то и эффект нагревания тела в результате поглощения излучения особенно силен в этой спектральной области. Мы будем различать два вида источников инфракрасного излучения в зависимости от того, дают ли они дискретный или сплошной спектр. Что касается *дискретных спектров*, то, поскольку здесь невозможно привести каталог спектров испускания (дуговых, искровых и т. п.) различных элементов, мы ограничимся тем, что покажем ценность исследований в инфракрасной части спектра как для идентификации элементов, так и для определения спектральных серий. В разделе о *сплошных спектрах* после изложения законов излучения мы рассмотрим некоторые обычные источники инфракрасных лучей, и, особенно, излучение ламп накаливания. Равным образом будут кратко изложены законы излучения, составляющие необходимую основу оптической пирометрии.

§ 16. Источники инфракрасного излучения с дискретным спектром

СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

При действии различных лучей, например, видимых или ультрафиолетовых, на некоторые вещества последние испускают лучи, отличные от возбуждающего излучения. Если свечение прекращается одновременно с прекращением освещения (точнее, за время порядка 10^{-8} — 10^{-9} сек.), то мы имеем дело с явлением

флуоресценции; если свечение продолжается в течение более длительного времени после прекращения свечения, то имеет место явление *фосфоресценции*. В настоящее время известно, что эти явления свечения не ограничены видимой или ультрафиолетовой областями спектра, а заходят в инфракрасную область и что они не вызваны повышением температуры. До сих пор мы рассматривали только действие инфракрасных лучей на видимую или ультрафиолетовую люминесценцию. Здесь мы ограничимся перечислением некоторых аналитических применений спектров флуоресценции.

Несколько лет тому назад Дерс с сотрудниками отметил значение инфракрасных спектров флуоресценции порфиринов (протопорфирин, копропорфирин и т. д.), лежащих в фотографируемой части спектра, т. е. вблизи видимой области. Позже Сервинь указал на возможность качественного определения редких земель (самария, европия, диспрозия, празеодима, иттербия и неодима) по спектрам их флуоресценции в той же ближней инфракрасной области. Этим методом можно обнаружить присутствие $5 \cdot 10^{-6}$ частей неодима в одной части подходящего разбавителя (растворителя).

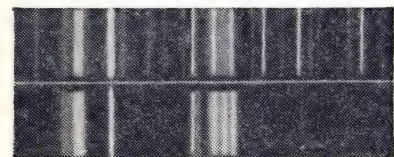


Рис. 126. Спектры люминесценции: сверху — бразильский шеелит; внизу — чистый неодим в вольфрамите кальция (снимки Сервиня).

Сервинь отмечает, что такая чувствительность «значительно выше чувствительности эмиссионного спектрального анализа по спектру дуги, а равно и абсорбционного анализа, использующего поглощение инфракрасных лучей ионами этого элемента в жидком растворе. Наконец, результат в этом методе получается более прямым путем, чем в более сложном методе исследования рентгеновского излучения». Интересно отметить, что примесь окиси иттербия в соединениях кальция, например в извести или карбонате кальция, не люминесцирует в видимой области, тогда как по Гобрехту можно обнаружить присутствие этого элемента и отличить его от неодима по его инфракрасному свечению. На рис. 126 внизу слева направо изображены линии 10 896 и 10 772 Å неодима, линия 10 140 Å ртути, линии 9124, 8864 и 8696 Å неодима. Шеелит дает также другие линии, отсутствующие в спектре чистого неодима.

ЛИНЕЙЧАТЫЕ СПЕКТРЫ ЭЛЕМЕНТОВ

Напомним, что при электрическом дуговом разряде между двумя металлическими электродами испускается спектр, состоящий из большего или меньшего числа ярких линий, характерных

для излучающего вещества. Спектр газов или паров можно возбудить при помощи электрического разряда между двумя электродами или в отсутствие электродов при помощи высокочастотного электрического поля. Обычно, пользуясь атласом, легко установить присутствие различных элементов, даже если они содержатся в виде ничтожных следов. В этом отношении наибольшей точностью обладает метод «последних линий».

По мере развития спектрального анализа в инфракрасной области были замечены в спектре элементов новые линии, из которых некоторые весьма замечательны и могут способствовать, так же как видимые или ультрафиолетовые линии, *идентификации и количественному определению веществ*. В связи с этим напомним, что существование последовательности линий большой и средней интенсивности в спектре криптона между 8100 и 8300 Å и особенно линии 12 000 Å было весьма полезным в период открытия этого элемента. Кроме линий водорода, щелочных и щелочноземельных металлов, приведенных ниже, укажем несколько интенсивных или очень интенсивных инфракрасных линий, которые могут служить опорными линиями для градуировки, а также в качестве источника монохроматического инфракрасного излучения (см. стр 220): *ртуть*: 10 140, 11 287, 13 570 и 15 295 Å; *гелий*: 10 829—10 830 и 20 581 Å (вторая линия интенсивнее первой); *аргон*: 12 500 Å; *кадмий*: 10 394 Å.

Укажем также, что для получения спектра сравнения в фотографической инфракрасной области удобно использовать ртутную лампу, содержащую аргон (под давлением около 0,1 мм рт. ст.). Линии, испускаемые этим газом, по крайней мере между 7000 и 8500 Å, более многочисленны и разделены более равномерными промежутками, чем линии неона, который также может быть использован для этой цели.

Спектр испускания какого-либо элемента на первый взгляд кажется состоящим из большего или меньшего числа совершенно произвольно расположенных линий. Однако это не так, и спектроскопистам удалось не только разобраться в некоторых, казавшихся совершенно хаотическими, совокупностях линий, но и установить закономерности, позволяющие предсказать появление еще не наблюдаемых линий. Сначала мы вкратце остановимся на том, как были установлены эти закономерности; а затем покажем, что исследование инфракрасной области играет весьма важную роль для завершения исследований в видимой и ультрафиолетовой областях.

Спектральные линии были распределены по «спектральным сериям», каждая из которых состоит из определенного числа линий, расстояние между которыми постепенно уменьшается по мере перехода к коротковолновому концу серии. Не вдаваясь в теоретические соображения о происхождении спектральных

серий, напомним, что они основаны на представлении об атоме, окруженном электронами, которые располагаются по последовательным оболочкам $s, p, d, f \dots$. Переход электрона с одной орбиты на другую сопровождается испусканием спектральной линии, которая попадает в ту или иную серию в зависимости от рассматриваемого энергетического перехода. Известно также, что среди спектров испускания элементов различают спектры, испускаемые нейтральными атомами (*дуговые* спектры), и атомами, в наружной оболочке которых отсутствуют 1, 2, 3, ... электрона (понятно, последнее возможно только в случае атомов, содержащих в этой оболочке один или несколько электронов). Спектры ионизованных атомов называют *искровыми* спектрами. Появление того или другого типа спектра зависит от условий его возбуждения. Символом ОI, например, обозначают спектр нормального атома кислорода, символами ОII, ОIII, ОIV — спектры одно-, дву- и трехкратно ионизованного атома. Обратно, систематическое исследование относительных интенсивностей определенных линий в спектре элемента позволяет точно установить условия возбуждения спектра. Естественно, что весьма важно было убедиться в приложимости этих представлений к возможно более широкой спектральной области и к весьма различным энергетическим уровням. С этой точки зрения исследование инфракрасной области позволило проверить выводы, полученные в результате многочисленных исследований более коротковолновой части спектра.

Частоты отдельных линий в спектрах испускания элементов могут быть вычислены при помощи формул общего типа, которые в первом приближении выражаются разностью между двумя *термами* вида

$$(m, k) = \frac{R}{(m+k)^2},$$

где R — универсальная постоянная, равная около $109\,677,76 \text{ см}^{-1}$; m — ряд последовательных целых чисел, начинающийся с некоторого определенного числа; k — постоянная, характеризующая элемент. Чтобы избежать смешения различных серий, эту постоянную обозначают различными буквами: s, p, d, f и т. д.

Наиболее замечательны серии, представляемые следующими формулами:

Главная серия ($1s - mp$):

$$\nu = \frac{R}{(1+s)^2} - \frac{R}{(m+p)^2} \quad (m=2, 3, 4, \dots)$$

Первая побочная серия (диффузная) ($2p - md$):

$$\nu = \frac{R}{(2+p)^2} - \frac{R}{(m+d)^2} \quad (m=3, 4, 5, \dots).$$

Вторая побочная серия (узкая, или резкая) ($2p-ms$):

$$\nu = \frac{R}{(2+p)^2} - \frac{R}{(m+s)^2} \quad (m=2, 3, 4, \dots)$$

Серия Бергмана ($3d-mf$) (фундаментальная):

$$\nu = \frac{R}{(3+d)^2} - \frac{R}{(m+f)^2} \quad (m=4, 5, 6, \dots)$$

Таким образом, эти формулы показывают в согласии с опытом, что каждая серия состоит из линий, частоты которых возрастают и все более сближаются по мере увеличения m .

При весьма больших значениях m частота, вычисленная по этим формулам, стремится к определенной величине, называемой границей серии. Эта граница зависит от постоянных s , p , d и т. д., характеризующих каждую из серий; она одинакова для обеих побочных серий.

Довольно часто случается, что некоторые из этих серий начинаются в инфракрасной области и продолжаются до видимой, а иногда и до ультрафиолетовой. В других случаях частоты известных линий расположены только в инфракрасной области. Следовательно, в обоих случаях для точного определения значений *термов*, разность которых дает частоты различных линий, совершенно необходимо выполнить измерения в инфракрасной части спектра.

Наконец, можно заметить, что некоторые термы входят в формулы нескольких серий. Следовательно, даже если одна из этих серий целиком расположена вне инфракрасной области, ее изучение может оказаться весьма полезным, если другая серия, имеющая терм, общий с первой, охватывает часть инфракрасной области. Таким образом, инфракрасная область тесно связана с видимой и ультрафиолетовой.

Рассмотрим несколько примеров, показывающих, что при переходе в область больших длин волн мы не встречаемся с чем-либо исключительным с точки зрения общих схем излучения атомов и молекул.

Водород. Так как этот элемент наиболее прост, то общие формулы принимают вид

$$\nu = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right).$$

При различных значениях n и m (целые числа) получают следующие серии:

Серия Лаймана ($n=1$, $m=2, 3, \dots$) полностью расположена в далекой ультрафиолетовой области.

Серия Бальмера ($n=2$, $m=3, 4, \dots$) расположена в видимой и начале ультрафиолетовой области.

Серия Ритца—Пашена ($n=3$, $m=4,5,\dots$) содержит линии: 18 751,05; 12 818,11; 10 938; 10 049,8; 9546,2 Å.

Серия Брэкетта ($n=4$, $m=5,6,\dots$) состоит из линий: 4,05; 2,63 μ .

Серия Пфунда ($n=5$, $m=6,\dots$) имеет линию 7,40 μ .

Таким образом, в случае водорода три последние серии целиком лежат в инфракрасной области, но закономерности, установленные для видимых и ультрафиолетовых серий, могут быть распространены и на инфракрасную область; изучение этой последней области позволяет обнаружить новые энергетические уровни.

Щелочные металлы (спектры нейтральных атомов). В данном случае вопрос несколько более сложен, поскольку по причинам, которые мы здесь не будем рассматривать, уровень p (за исключением атома Li) расщепляется на два подуровня, в результате чего вместо простых линий *главной* и *второй побочной (резкой)* серий появляются дублеты. Кроме того, уровень d также расщепляется на два подуровня, что вызывает расщепление линий *первой побочной серии (диффузной)*. Из четырех линий, обусловленных комбинацией четырех значений p_1 , p_2 , d_1 , d_2 попарно, комбинация $3p_2—nd_2$ исключается по правилам отбора, а линии, соответствующие комбинациям p_1 , d_1 и p_1 , d_2 , разрешены только для рубидия и цезия. В серии Бергмана также имеются два подуровня f_1 и f_2 , но соответствующие линии расположены весьма близко одна к другой и были до сего времени разрешены только для цезия (три линии).

Мы видим из табл. 8, что в случае щелочных металлов все первые члены второй побочной серии и серии Бергмана лежат в инфракрасной области. Главная серия попадает в эту область, только начиная с двух наиболее тяжелых щелочных металлов, тогда как первая побочная серия лежит в этой области в случае всех щелочных металлов, за исключением лития. При переходе от рубидия к цезию иногда наблюдается сильное смещение первых членов серии в инфракрасную область, как, например, в случае первой побочной серии.

Кроме только что указанных серий, существуют также и другие, которые могут быть представлены как разность между соответствующими термами (с соблюдением правил отбора и комбинационного принципа). Так, в спектре лития наблюдаются две линии 24 470 и 13 566 Å, являющиеся членами серии ($3p—ms$), и две другие линии 17 551,6 и 12 232,4 Å, принадлежащие к серии ($3p—md$). Эти две серии представляют соответственно еще одну вторую побочную и еще одну первую побочную серии.

Основываясь на правилах отбора и комбинационном принципе, можно для калия предсказать целую серию линий, расположенных между 2,7 и 8,45 μ , большую часть которых уже удалось наблюдать. Линии натрия и калия в солнечном спектре в области между 8 и 10 μ также легко укладываются в схему спектральных

Таблица 8

<i>Вторая побочная серия (резкая), Å</i>				
Li	Na	K	Rb	Cs
8126,52	11382,4	12434,3	13237,0	14588,1
4971,9	11404,2	12523,0	13666,7	14694,8
.....	6154,21	6911,30	7280,22	7609,13
	6160,73	6938,98	7408,37	7944,11

<i>Главная серия, Å</i>				
6707,85	5889,96	7664,94	7800,29	8521,12
.....	5895,93	7699,01	7947,64	8943,46

<i>Первая побочная серия (диффузная), Å</i>				
5103,53	8183,30	11689,76	14754,0	36127,0
.....	8194,82	11711,73	15290,3	34892,0
	30100,0
			
<i>Серия Вергмана, Å</i>				
18697,0	18459,5	15166,3	13443,7	{ 10024,3 10123,4 10123,6
12782,2	12677,5	11027,1	10081,9	{ 8015,71 8078,92 8079,02
.....	9600,04	8873,6	{ 7228,53 7279,89 7279,95
		8905,44	8274,6	{
		8504,3
			

серий. Все это показывает, что инфракрасная область позволяет значительно расширить область спектральных серий, первоначально ограниченную видимой и близкой ультрафиолетовой частью спектра.

Щелочноземельные металлы (спектры нейтральных атомов). В нашу задачу не входит полный анализ спектра, который для этих металлов значительно более сложен, чем для щелочных. Напомним, что в этом случае наблюдаются, во-первых, серии одиночных линий и, во-вторых, триплетные серии.

Вторая побочная серия (резкая), являющаяся одиночной серией, начинается в инфракрасной области в случае Ca, Sr и Ba, смещаясь в сторону длинных волн с увеличением атомного веса. Такое же явление имеет место для первой побочной серии (диффузной). В отличие от щелочных металлов серия Бергмана расположена в видимой области.

В случае триплетных серий вторая побочная серия (резкая) начинается в красной части спектра; главная серия начинается уже в довольно далекой инфракрасной области (около $2,0 \mu$). Так как каждый из уровней p и d расщепляется на три подуровня, то первая побочная серия (диффузная) должна состоять из значительно большего числа линий, чем предыдущие серии. Действительно, в спектре Ca около $1,9 \mu$, в спектре Sr около $3,0 \mu$ и в спектре Ba в видимой части наблюдаются шесть ожидаемых линий, дозволенных правилами отбора. В отличие от других серий смещение в сторону длинных волн происходит не параллельно увеличению атомного веса. Триплеты в сериях Бергмана, которые также имеют сложную структуру (шесть линий) вследствие мультиплетности уровней d и f расположены, напротив, в ультрафиолете.

Спектры щелочных и щелочноземельных металлов сильно отличаются по своей структуре. Кроме того, в инфракрасной области мы не находим одинаковых серий, так как величины спектральных термов (или энергетических уровней) весьма различны в этих двух случаях.

Мы полагаем, что этих примеров достаточно, чтобы показать большое значение точных измерений инфракрасных спектров испускания, во-первых, для получения эталонов длин волн в этой области, во-вторых, для идентификации элементов и, в-третьих, для уточнения и пополнения спектральных закономерностей и определения энергетических уровней атомов. (Излагая материал, мы сохранили старые обозначения. Мы сознательно не рассматривали и не пытались объяснить, исходя из современных теорий, более сложные случаи, обусловленные мультиплетностью уровней, так как это привело бы к значительному увеличению объема материала без особой выгоды для поставленной цели.)

Сплошные спектры испускания элементов. При испускании рассмотренных выше спектральных линий электрон покидает данный энергетический уровень и переходит на другие строго определенные уровни, соответствующие «отрицательной» энергии и, в пределе, нулевой энергии (для границы серии). Кроме того, существует непрерывный ряд *неквантованных* орбит с «положительной» энергией. Эти орбиты представляют траектории свободного электрона в ионизованном атоме. В этом случае можно ожидать существования *сплошного спектра*, так как атом переходит из данного определенного энергетического состояния на другие, уже неквантованные уровни. Этот сплошной спектр

расположен в области частот, превышающих границу рассматриваемой спектральной серии. Переход между этими неквазованными орбитами и более глубокими квантованными орбитами по необходимости сопровождается рекомбинацией электрона с ионом.

Ограничимся рассмотрением атома водорода. В числе других авторов Шалонж в своей диссертации в 1932 г. показал, что при очень конденсированном разряде в трубке с водородом при повышенном давлении (20 мм рт. ст.) возбуждается сплошной атомный спектр, расположенный в красной и инфракрасной областях. Можно с полным основанием считать, что этот спектр служит продолжением серии Бальмера и определенно связан с инфракрасными сериями — серией Пашена и другими. Явление усложняется в результате действия межатомных сил, так что, хотя этот спектр и является продолжением последних линий серии Пашена, он распространяется в инфракрасную область значительно дальше, чем можно было ожидать, исходя из теоретической границы этой серии. Действительно, этот спектр был прослежен вплоть до длин волн, больших 9000 Å.

Отрицательный ион водорода был надежно идентифицирован в лаборатории при помощи масс-спектрографа, однако его еще не научились получать в больших количествах. Его присутствие обнаружено в солнечной фотосфере и в некоторых звездах типов А, В, F, где он является поглощающим элементом. Напомним, что речь идет о структуре, образуемой из атома водорода и электрона. Оболочка К насыщается двумя электронами, образуя устойчивую структуру типа гелия. Однако поскольку энергия связи между атомом водорода и добавочным электроном, вычисленная методами квантовой механики, мала (0,75 эв, или 17,3 ккал), то ион может диссоциировать под действием удара свободного электрона, обладающего относительно малой скоростью (500 км/сек), или под действием фотона с энергией, превышающей или равной 0,75 эв. Этой энергии соответствует длина волны 1,66 μ. Если бы отрицательный ион водорода давал линейчатый спектр, то последний был бы целиком расположен в инфракрасной области, а его сплошной спектр начинался бы от 1,66 μ, продолжаясь в сторону видимого спектра. Сплошной спектр атома водорода, соответствующий серии Бальмера, расположен в ультрафиолетовой области от 0,37 μ и в сторону более коротких волн, в случае же отрицательного иона водорода аналогичный сплошной спектр следует искать в начале инфракрасной области. Таким образом, мы встречаемся с новым примером использования этой области в целях проверки интересной гипотезы. Кроме того, этот вопрос представлял достаточный интерес, чтобы вызвать ряд теоретических исследований, последовавших за работой Хиллерааса, опубликованной в 1929 г. К сожалению, между вычисленными и экспериментальными данными имеются весьма значительные

расхождения и, кроме того, различные теории дают весьма различные значения коэффициентов поглощения. Вот, например, приближенные положения максимума поглощения: 4000 Å (Мессис и Бэйте), 4200 Å (Вильямсон), 7800 Å (Гейнрих), 5800 Å (Чандрасекар). По-видимому, последняя величина и соответствующий ей коэффициент поглощения $4,37 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ наиболее правильны. В работе Чандрасекара и Брина [80] приведены значения коэффициентов поглощения отрицательного иона водорода для температур 2520—100 080°. Эти новые значения намного превышают данные других авторов и позволяют интерпретировать сплошной солнечный спектр между 4000 и 25 000 Å.

§ 17. Законы теплового излучения

Прежде чем рассматривать тепловые источники, дающие сплошной спектр, приведем краткую сводку законов теплового излучения, знание которых необходимо для исследования различных источников (со специальным приложением к лампам накаливания) и для измерения высоких температур методами оптической пирометрии. Эти законы имеют не только теоретическое, но и весьма важное практическое значение.

Необходимо ввести понятие «абсолютно черного тела», обладающего свойством поглощать все падающие на него лучи без отражения и пропускания. Не вдаваясь в детали изготовления такого тела, укажем, что приближенное решение может быть достигнуто путем рассмотрения замкнутой полости, сообщающейся с окружающей средой при помощи отверстия весьма небольшого диаметра.

Закон Кирхгофа. Существуют многочисленные формулировки этого закона. Можно, например, сказать, что для данных длины волны и температуры отношение испускательной способности тела (E) к его поглощательной способности (A) равно испускательной способности (e) абсолютно черного тела при той же температуре и для той же длины волны. При постоянных температуре и длине волны можно написать закон Кирхгофа в виде

$$E = (A)e,$$

или, обозначая через R отражательную способность вещества,

$$E = (1 - R)e.$$

Закон Стефана—Больцмана. Этот закон связывает суммарное излучение S идеального излучателя с его абсолютной температурой T_1 и абсолютной температурой окружающей среды T_2

$$S = \sigma (T_1^4 - T_2^4).$$

Постоянная σ с точностью до $\pm 0,011$ равна

$$5,735 \cdot 10^{-5} \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-2} \text{сек}^{-1} \cdot \text{град}^{-4} = 5,735 \cdot 10^{-12} \text{ вт} \cdot \text{см}^{-2} \text{град}^{-4}.$$

Закон Вина. Этот закон дает длину волны λ_m , соответствующую максимуму энергии в излучении тела с абсолютной температурой T ,

$$\lambda_m T = A,$$

где A — постоянная, близкая к 2884 (λ_m выражено в μ).

Закон Планка. Этот закон позволяет вычислить для каждой длины волны энергию E_λ , излучаемую источником при абсолютной температуре T ,

$$E_\lambda = c_1 \lambda^{-5} [e^{c_2/\lambda T} - 1]^{-1},$$

где c_2 — постоянная, близкая к 14 320 мкград ; c_1 — постоянная, близкая к $3,707 \cdot 10^4$, если за единицу мощности принять $\text{вт} \cdot \text{см}^{-2}$ (λ выражена в μ).

Если ограничиться значениями $\lambda T < 2300 \text{ мкград}$ (случай видимого спектра при температурах не выше 3000°), то можно пользоваться более простой формулой Вина—Планка

$$E_\lambda = c_1 \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda T}.$$

Напротив, для больших значений T удовлетворительное приближение дает формула Релея

$$E_\lambda = \frac{c_1}{c_2} T \lambda^{-4} e^{-c_2/\lambda T}.$$

В инфракрасной области обычно лучше пользоваться формулой Планка. Вычисления по этой формуле довольно утомительны, однако они значительно упрощаются, если воспользоваться таблицами типа помещенных в книге Фабри [109]. На рис. 127 изображены кривые распределения интенсивности в спектре абсолютно черного тела. Теоретически эти кривые должны бесконечно продолжаться как в сторону коротких, так и в сторону длинных волн. Практически можно ограничиться излучением, лежащим только в определенной области спектра. Так, если ограничиться спектральной областью с интенсивностью излучения, превышающей $1/1000$ максимальной, то эта область приблизительно простирается от длины волны, равной $1/4$ длины волны в максимуме интенсивности, и до длины волны, в 13 раз превышающей λ_m . Для абсолютно черного тела при 1000° К определенный таким способом спектр лежит между 0,78 и 37 μ .

Черни и Рёдер [43] указали, что графическое представление функций типа $\lambda^{-m} [e^{c_2/\lambda T} - 1]^{-1}$ в двойных логарифмических координатах при постоянных T дает семейство кривых (изотерм), каждая из которых может быть получена из другой путем перемещения параллельно пунктирной прямой на рис. 128. Угловой коэффициент этой прямой равен показателю степени $-m$. Можно заметить

также, что значения температуры точки пересечения изотерм с прямой образуют на этой прямой логарифмическую шкалу.

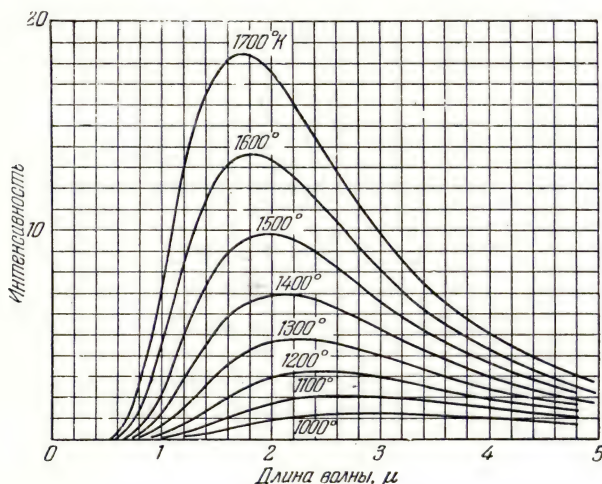


Рис. 127. Кривые распределения интенсивности в спектре черного тела при различных температурах [109].

Легко видеть, что повышение температуры источника света значительно увеличивает энергию, излучаемую в коротковолновой части инфракрасного спектра, но не в более далекой области.

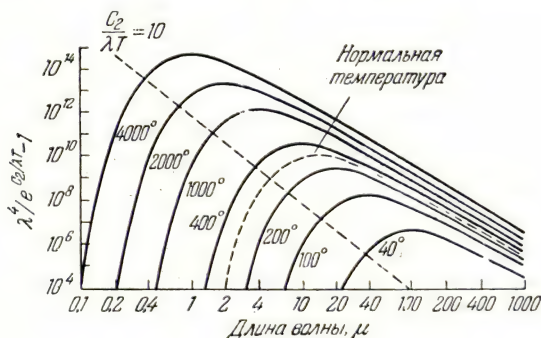


Рис. 128. Графическое представление зотерм, вычисленных по формуле Планка [43].

Не следует думать, что различными авторами были предложены только приведенные выше формулы. Лишь после весьма

продолжительных и кропотливых измерений в возможно более широкой инфракрасной области при весьма различных температурах удалось проверить пригодность тех или иных формул. Естественно, что необходимо заботиться о приведении спектра к нормальному масштабу, т. е. о том, чтобы участок $d\lambda$, в котором производится измерение энергии излучения, оставался постоянным во всей исследуемой области спектра (это условие не выполняется, если для разложения в спектр излучения пользуются призмой). Изготовление источника, который по своим свойствам наиболее соответствовал бы требованиям, предъявляемым теорией к абсолютно черному телу, также явилось сложной задачей. Необходимо, кроме того, точно знать показатели преломления веществ, из которых изготовлены призмы, чтобы точно определить длины волн, входящие в различные формулы. В конечном счете, формула Планка наиболее удовлетворительно характеризует излучение абсолютно черного тела. Это обстоятельство крайне важно с теоретической точки зрения, поскольку эта формула была получена на основе представлений о «квантах энергии» и ее точность может служить доказательством правильности исходных положений.

Приведенные выше формулы могут иметь практическое значение только при условии весьма точного знания входящих в них постоянных величин. Мы указали наиболее вероятные в настоящее время значения постоянных. Укажем, что небольшое изменение постоянной c_2 в формуле Планка может привести к значительным ошибкам в определении температуры при помощи радиационного пирометра (см. ниже). Впрочем, эти постоянные связаны одна с другой. Например,

$$\sigma = \frac{c_1}{c_2^4} \cdot 6,4938,$$

$$A = \frac{c_2}{4,9651}.$$

Каков бы ни был способ определения этих постоянных, он может дать достаточно точные результаты только при измерениях в инфракрасной области. Действительно, видимая область слишком узка, а в ультрафиолетовой области испускательная способность абсолютно черного тела при реализуемых в настоящее время температурах слишком мала для достижения высокой точности. Не вдаваясь в детали и описание экспериментальных трудностей, укажем на применение метода изотерм (определение для данной температуры максимальной испускательной способности $E_{\text{макс}}$ для длины волны $\lambda_{\text{макс}}$ и испускательной способности E для другой длины волны), метода равных ординат (нахождение двух длин волн λ_1 и λ_2 , соответствующих равным испускательным способностям $E_{\lambda_1} = E_{\lambda_2}$) и изохроматического метода (измерение

испускающих способностей E_1 и E_2 при значениях температуры T_1 и T_2 и постоянной длине волны). В дальнейшем (стр. 271) мы приведем примеры аналогичной обработки формул, относящихся к изучению различных источников.

Эти продолжительные и трудные исследования законов излучения служат необходимой основой оптической пирометрии, имеющей многочисленные и разнообразные применения; они находят применение также при изучении вопросов осе-
щения.

Некоторые практические следствия из закона Кирхгофа для инфракрасной области. Если представить себе тело, полностью

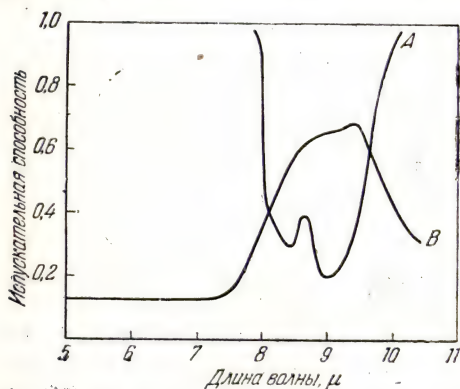


Рис. 129. Испускающая способность нагретого кристаллического (кривая А, по Розенталю) и порошкообразного кварца (кривая В) [91].

отражающее все падающие на него лучи, то, будучи помещено в вакуум, оно не будет излучать и не будет нагреваться излучением внешнего горячего источника. Полость, окруженная стенками такого рода, не будет участвовать в обмене тепла. Этот принцип лежит в основе устройства термоса и сосудов Дьюара; одновременно с последним он был открыт д'Арсонвалем. Если бы изоляция была совершенной, то не происходило бы никаких потерь тепла или холода.

Зная отражательную или поглощательную способность тел в определенной спектральной области, можно непосредственно оценить, какого изменения испускающей способности нагретых тел в этой области спектра можно ожидать при повышении их температуры (применение к выбору источников инфракрасного излучения). Если тело сильно поглощает в какой-либо спектральной области, то оно будет также сильно излучать в этой области. Факт существования максимума избирательного отражения (или даже металлического отражения) указывает на слабое поглощение излучения, и потому, напротив, следует ожидать минимального испускания в этой области. В этом отношении кварц представляет особый интерес; в кристаллическом состоянии он обладает минимальной испускающей способностью в области между 7, 8 и 10 μ (область его избирательного отражения) (рис. 129, кривая А). Если же кварц измельчить в мелкий порошок, то избирательное отражение исчезает, а истинное поглощение растет,

что сопровождается соответствующим повышением испускательной способности (рис. 129, кривая *B*). Это явление было подтверждено не только качественно, но и количественно. Боуман, Ашкинас и Розенталь показали, что приведенная выше формула количественно оправдывается для кварца и слюды.

Согласно измерениям Кобленца, испускательная способность кальцита также проходит через минимум в области избирательного отражения около 7μ . Напротив, в местах расположения значительно более слабых полос поглощения в близкой инфракрасной области отражательная способность близка к нулю. Можно ожидать, что в этих длинах волн будут расположены максимумы испускательной способности, что подтверждается прямым опытом.

При использовании нагретого тела в качестве источника видимого света выгодно максимально понизить интенсивность инфракрасного излучения, т. е. следует предпочесть вещества, обладающие малой поглощательной или высокой отражательной способностью в этой области. Именно эта причина побудила Ауэра применить смесь окисей тория (99%) и церия (1%), которые в видимой части спектра обладают высокой поглощательной и, следовательно, высокой испускательной способностью и которые, напротив, сильно отражают в близкой инфракрасной области. Следовательно, при высокой температуре, создаваемой горящим газом, испускательная способность в этой области будет мала. Лишь в инфракрасной области за 10μ испускательная способность сетки газовой горелки снова становится весьма высокой. Однако с точки зрения количества расходуемой энергии эта способность мала, так как доля столь длинноволнового излучения в спектре испускания абсолютно черного тела при данной температуре довольно мала. Этот анализ объясняет, почему сетка горелки Ауэра представляет интерес для осветительных целей. Заметим мимоходом, что применение закона Кирхгофа позволяет на основании исследований испускания определить ход поглощения или отражения вещества при высокой температуре, т. е. в условиях, когда прямые измерения невозможны или весьма сложны.

§ 18. Источники инфракрасного излучения со сплошным спектром

Мы кратко опишем некоторые источники, применяемые в спектроскопии или обладающие значительной испускательной способностью, и более подробно остановимся на излучении ламп накаливания. В заключение будут рассмотрены «темные излучатели», применяемые в терапии, и излучение человеческого тела.

ИЗЛУЧЕНИЕ НАГРЕТЫХ ГАЗОВ И ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Нагретые газы и твердые тела обладают избирательным испусканием, вызываемым простым поднятием температуры. Испускаемые при этом длины волн соответствуют полосам поглощения рассматриваемого вещества. Для таких излучателей закон Кирхгофа был много раз подтвержден не только качественно, но и количественно (опыты с углекислым газом, парами воды и др.).

Фотоснимки пламени горелки Бунзена на пластинках, чувствительных к различным областям спектра — от фиолетовой до инфракрасной (около $1,1 \mu$), имеют не только теоретический интерес.

В этом пламени можно различить три зоны (рис. 130): а) внутренний конус сине-зеленого цвета и небольшой толщины; б) более или менее сильно окрашенную область между конусом и наружной частью, ограничивающей пламя; в) наружную часть.

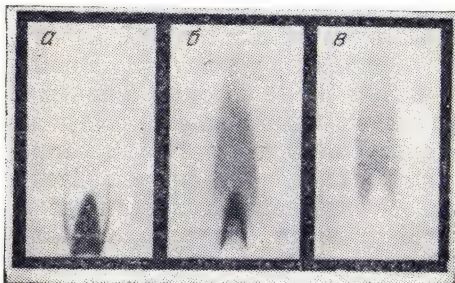


Рис. 130. Снимок пламени горелки Бунзена:

а — на обычной эмульсии; б — на эмульсии, чувствительной к далекой красной и началу инфракрасной части спектра; в — на эмульсии, чувствительной до 1μ .

Таким методом можно установить, что окраска внутреннего конуса обусловлена люминесценцией химического происхождения и что эта зона и наружная часть испускают главным образом видимые и ультрафиолетовые лучи и почти не испускают инфракрасных. В настоящее время надежно установлено тепловое происхождение излучения пламени, но инфракрасный снимок показывает, что мы имеем дело главным образом с излучением второй зоны. Изображение, получаемое на обычных пластинках, является почти дополнительным к изображению на инфракрасных, что определенно доказывает весьма различную природу тех зон пламени, которые воздействуют на эмульсию в каждом из этих двух случаев. Подбирая подходящие светофильтры, инфракрасные эмульсии и время экспонирования, можно наблюдать излучение, испускаемое помещенным в пламя телом, исключив видимое излучение пламени (например желтую окраску, вызываемую стеклянной палочкой). Этим способом удалось установить значительные различия во внешнем виде нагретых тел, обусловленные хорошей или плохой теплопроводностью последних.

Приведем несколько простых опытов, демонстрирующих различные виды теплового излучения разных тел (черных, серых

и белых). Черную жечь частично покрывают тонким или толстым слоем окиси магния. Сначала на инфракрасной пластинке фотографируют холодную жечь, освещаемую лампой накаливания. Затем на такой же пластинке производят съемку нагретой жечи без постороннего источника освещения. Два полученных негатива представляют собой взаимно обращенные изображения объекта съемки. Толстый слой окиси магния выглядит черным на первом и светлым на втором негативе; черная жечь весьма

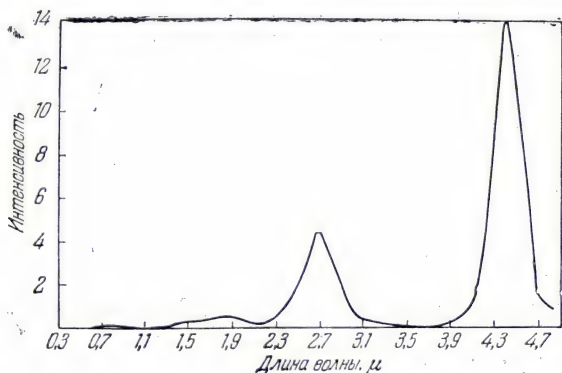


Рис. 131. Кривая распределения интенсивности в спектре пламени горелки Бунзена [92].

слабо отражает видимые лучи (светлый участок на первом негативе) и очень сильно излучает в нагретом состоянии (черный участок на втором негативе). Тонкий слой окиси магния вызывает промежуточное почернение пластинки. При помощи инфракрасной фотографии можно показать, что оптическая плотность изображения чистой платиновой пластинки, нагретой приблизительно до 600° , лежит между плотностью той же пластинки, покрытой веществом, дающим «серое» излучение, и тонким или толстым слоем окиси магния (Плотников).

Основные колебания, обертоны которых находят фотографическим путем, расположены в более далекой инфракрасной области около $2,7\ \mu$ (средняя интенсивность) и $4,4\ \mu$ (очень большая интенсивность). Эти линии обусловлены нагретыми водяными парами и углекислым газом. Они могут служить отличными опорными точками (реперами) градуировки спектральных приборов (рис. 131).

Эти же максимумы наблюдаются в излучении горелки Ауэра, которая, кроме того, дает избирательное излучение, о чем было сказано выше. Отношение испускательной способности сетки горелки к ее значению для абсолютно черного тела при 1800°K

(предполагаемая температура сетки) имеет следующие значения (табл. 9):

Таблица 9

λ, μ	Испускательная способность	λ, μ	Испускательная способность
0,45	0,86	6,0	0,0270
0,7	0,062	7,0	0,0843
1	0,0187	8,0	0,211
1,2	0,0116	9,0	0,395
1,5	0,0091	10,0	0,524
2,0	0,0073	12,0	0,70
3,0	0,0088	15,0	0,74
4,0	0,0079	18,0	0,81
5,0	0,0137		

Из табл. 9 видно, что горелка Ауэра служит прекрасным источником инфракрасного излучения с длинами волн больше 15 μ . Согласно Пфунду, усиливая подогрев при помощи электрического разряда и работая при частичном разрежении (например, 30 см рт. ст.), можно значительно увеличить испускательную способность сетки горелки Ауэра в области между видимым спектром и 15 μ . К сожалению, ее нельзя использовать в вакуумных спектрографах, широко распространенных для исследования далекой инфракрасной области, где этот источник пред-

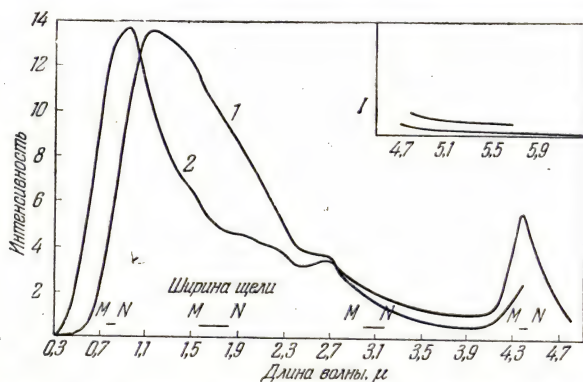


Рис. 132. Кривые распределения интенсивности в спектре цилиндрического пламени ацетилена [92].

ставляет весьма большой интерес. Укажем также на пламя ацетилена, которое раньше применялось в качестве источника света и которое, если не считать интенсивного излучения в близкой инфракрасной области, не обладает какими-либо выдающимися качествами с этой точки зрения (рис. 132).

Тем не менее, мы полагаем, что наличие максимума в излучении пламени ацетилена указывает на существование особых условий, изучение которых следовало бы продолжить. С другой стороны, пламя ацетилена, вероятно, можно было бы использовать для технических целей, когда требуется большая интенсивность коротковолновых инфракрасных лучей (для сушки, облучения в медицине и т. д.).

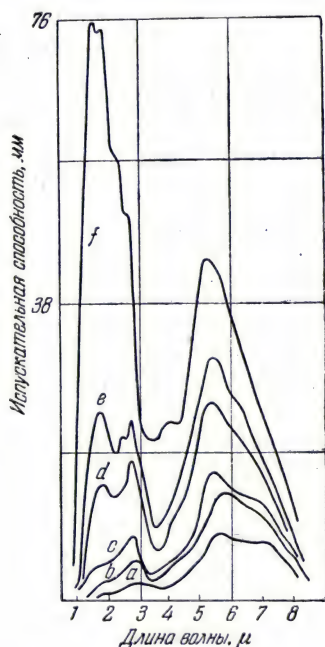


Рис. 133. Кривые распределения интенсивности излучения штифта Нернста при низких мощностях (от 2 до 10,6 *вт*, кривые *a—f*) [94].

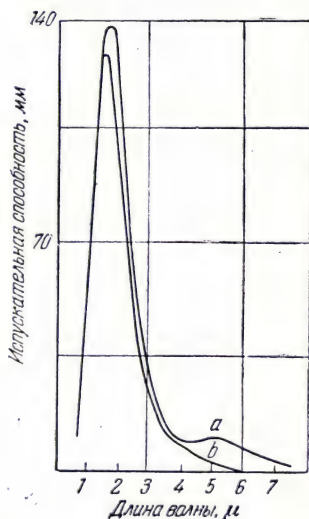


Рис. 134. Кривые излучения штифта Нернста при нормальной работе (кривая *a—19,6 вт*, кривая *b—102 вт*) [94].

Штифт Нернста представляет собой нить накала, содержащую окиси редкоземельных элементов. Он дает интенсивное избирательное излучение в средней инфракрасной области (в среднем от 5 до 16 μ). Согласно Гриффитсу [93], отличные нити можно изготовить из следующей смеси:

Двуокись циркона	80%
» тория	10%
Окись магния	5%
» кальция	5%
Борная кислота	следы

Другие авторы указывают на присутствие церия и других веществ. Постоянство режима работы, высокая интенсивность излучения и отсутствие продуктов сгорания делают штифт Нернста идеальным источником для спектроскопии в близкой инфракрасной области (рис. 133 и 134). Для компенсации падения сопротивления нити с ростом ее температуры в цепь включают сопротивление в виде железной проволоки в атмосфере водорода, который служит отличным стабилизатором. Практически превосходными источниками для инфракрасной спектрометрии являются модели, работающие под напряжением 110 или 220 в и потребляющие ток 0,5—1 а.

Недостатком штифта Нернста является его хрупкость и быстрое разрушение подводящих ток платиновых проволок. Томпсон и Уиффен [95], а также Эберс и Нильсон [96] описывают способы увеличения срока службы этих штифтов. Конн [97] приводит рецепт их исправления.

Другой превосходный источник инфракрасного излучения представляет собой стержень из карборунда, накаливаемый электрическим током и называемый «глобар». Трудно изготовить эти стержни столь тонкими по всей длине, чтобы они как раз закрывали щель спектрографа, поэтому работа с глобаром связана со значительным расходом тока. Температура глобара редко превосходит 1200°. Существующие модели работают под напряжением 100 в при мощности 400 вт. Глобар необходимо окружать рубашкой, охлаждаемой проточной водой. В области длин волн, больших 15 μ , испускательная способность глобара несколько выше, чем у штифта Нернста; кроме того, он значительно менее хрупок, чем последний. В близкой и средней инфракрасной области глобар также дает хорошие результаты, хотя его испускательная способность ниже, чем у штифта Нернста.

Недавно Смит описал устройство, позволяющее накаливать электрическим током до температуры не ниже 1800° помещенный в вакуум угольный стержень, яркость которого при $\lambda > 10 \mu$ значительно выше, чем у глобара при той же температуре.

ЛАМПЫ НАКАЛИВАНИЯ С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ НИТЬЮ

Лампы накаливания с металлической нитью как нечерный излучатель. До сих пор мы рассматривали неизбежные излучатели, более или менее приближающиеся к черному телу. В обычной практике мы имеем дело с нечерными телами, т. е. с телами, поглощательная способность которых меньше единицы. Так, для полированных металлов, согласно закону Кирхгофа, она достигает всего нескольких сотых, тогда как для веществ, подобных саже, она близка к единице. Приведенные выше законы излучения не приложимы к таким телам, а некоторые изменения,

внесенные в эти законы, не во всех случаях дают положительные результаты.

Хотя распределение энергии в спектре нечерного тела не пропорционально распределению энергии черного тела при той же температуре, бывают случаи, когда в видимой части спектра характер излучения рассматриваемого тела остается весьма близким (с точностью до постоянного коэффициента) к излучению черного тела при температуре, отличной от температуры источника и называемой *эквивалентной цветовой температурой*.

В табл. 10 мы приведем некоторые данные по интенсивности суммарного излучения вольфрама, взятые из весьма обширной работы Форсайта и Уорсинга [98].

Таблица 10

Температура источника, °К	Отношение		Цветовая температура, °К
	суммарной интенсивности к ее значению для черного тела при той же температуре	визуальной яркости к ее значению для черного тела при той же температуре	
1000	0,114	0,464	1006
1500	0,192	0,457	1517
1600	0,207	0,456	1619
1800	0,236	0,454	1825
2000	0,260	0,452	2033
2400	0,296	0,447	2452
2800	0,323	0,442	2878
3200	0,334	0,440	3311
3500	0,351	0,434	3646

Как видим, суммарная интенсивность, отнесенная к ее значению для черного тела при той же температуре, весьма заметно увеличивается с температурой. Напротив, соответствующее отношение для визуальной яркости ближе к единице и значительно слабее изменяется с температурой, хотя эта яркость также меньше яркости черного тела.

Кривая спектрального распределения энергии излучения накаливаемого вольфрама всегда лежит ниже соответствующей кривой для черного тела. На рис. 135 показаны соответствующие кривые для вольфрама и черного тела при $T=2450^\circ\text{К}$. Пунктирная кривая показывает отношение ординат обеих кривых и, следовательно, дает монохроматическую испускательную способность вольфрама при различных длинах волн.

На рис. 136 показана зависимость монохроматической испускательной способности вольфрама от длины волны при различных

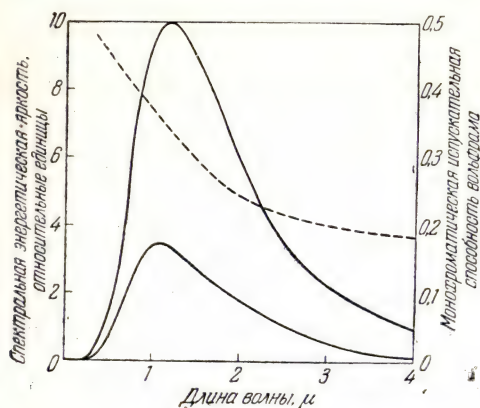


Рис. 135. Кривые излучения черного тела и вольфрама при 2450° К.

Пунктирная кривая—монохроматическая испускательная способность вольфрама [99].

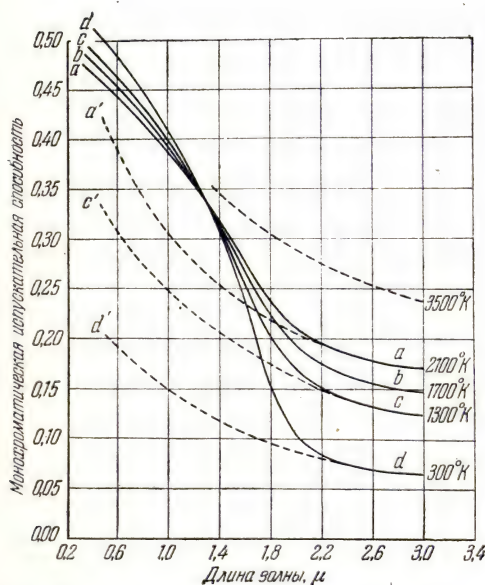


Рис. 136. Зависимость монохроматической испускательной способности вольфрама от длины волны при различных температурах [99].

температурах. В видимой части спектра испускательная способность близка к 0,5; около 1,3 μ расположена точка перегиба кривых. В инфракрасной области испускательная способность значительно понижена, и наибольшая отдача имеет место в видимой части спектра. На том же рис. 136 пунктирные кривые показывают испускательную способность, вычисленную по формуле Друде

$$e_{\lambda} = 0,365 \sqrt{\frac{r}{\lambda}},$$

где r — удельное сопротивление металла в ом/см , а λ — длина волны в см . Можно видеть, что в случае вольфрама эта формула пригодна только в области длин волн, превосходящих примерно 2 μ . Для других металлов она пригодна только в области еще более длинных волн.

В соответствии с опытом (сплошные кривые) вычисленные значения e_{λ} уменьшаются с увеличением длины волны при постоянной температуре. Однако формула показывает, что при постоянной длине волны значение e_{λ} должно увеличиваться с ростом температуры, что верно лишь при достаточно длинных волнах и в случае вольфрама противоречит опыту в видимой части спектра при $\lambda < 1,3 \mu$.

Около $1,3 \mu$ величины e_λ не зависят от температуры (согласно Прайсу, не около $1,3$, а около $1,65 \mu$).

Длину волны, при которой ни испускание, ни отражение не изменяются в широком интервале температур, Прайс назвал точкой X. Эту точку он считает характерной для каждого металла.

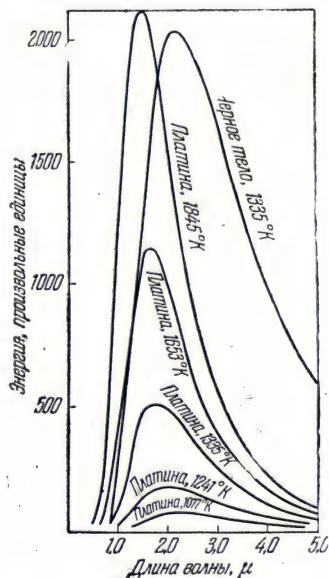


Рис. 137. Спектральное распределение энергии излучения накалированной платины [100].

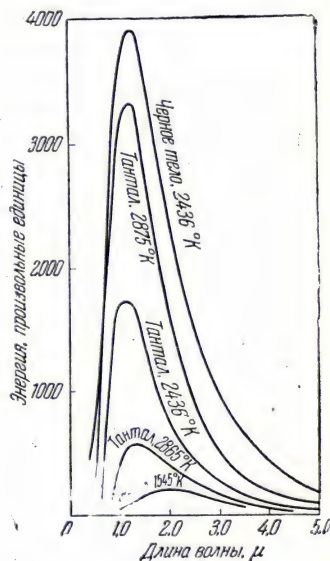


Рис. 138. Спектральное распределение энергии излучения накалированного тантала [100].

Для платины она должна лежать около $0,95 \mu$, для железа — между 1 и $1,5 \mu$. Она должна существовать также и для молибдена.

На рис. 137 и 138 изображены кривые спектрального распределения энергии излучения платины и тантала при различных температурах. Можно видеть, что кривая испускания всегда лежит значительно ниже соответствующей кривой черного тела при той же температуре. Другими словами, световая отдача раскаленных металлов, используемых для освещения, оставляет желать лучшего, если сравнивать ее с отдачей идеального излучателя.

Платину используют в качестве источника инфракрасных лучей либо в чистом виде, либо покрытую окисями металлов, подобных окисям в горелке Ауэра или штифте Нернста. Достоинство этого излучателя состоит в возможности его использования как в воздухе, так и в вакууме.

Состояние поверхности металла играет важную роль. На рис. 139 даны кривые спектрального распределения и монохроматической излучательной способности для чистого алюминия с полированной (3), матовой (2) или обработанной струей песка (1) поверхностью. Эти величины, как видим, изменяются в широких пределах.

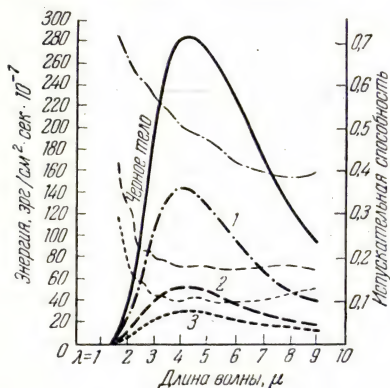


Рис. 139. Кривые излучения чистого алюминия при 400°С [101].

Лампы накаливания, используемых для освещения и других целей (сушка, облучение и т. д.), показывают, что значительная доля электрической энергии испускается в виде лучей с длиной волны больше 0,76 μ , т. е. лучей невидимых. Достаточно прикоснуться к колбе осветительной лампы, чтобы убедиться в том, что она более или менее нагрета.

Несмотря на то, что закон Вина не может быть непосредственно применен в рассматриваемом случае, из рис. 140, на котором приведены кривые спектрального распределения энергии при равной суммарной энергии излучения, видно, что с повышением температуры максимум излучения смещается в сторону более коротких волн (это смещение обычно более значительно, чем для черного тела). Практически максимум излучения лежит около 0,9 μ для ламп мощностью в 1000 *вт* (температура нити около 2900° К) и около 1 μ для ламп мощностью в 500 *вт* (температура нити около 2740° К). Для специальных ламп (типа «фото-вспышки») максимум лежит около 8000 Å (при температуре, заметно превышающей 3000° К). Для сравнения в табл. 11 при-

Таблица 11

Температура, °К	4200	3500	3000	2500	2100
$\lambda_{\text{макс}}, \mu$	0,65	0,82	0,96	1,11	1,37

ведены вычисленные положения максимумов излучения в спектре черного тела.

Тот факт, что вольфрам не подчиняется точно закону смещения Вина, увеличивает световую отдачу. Цветовая температура

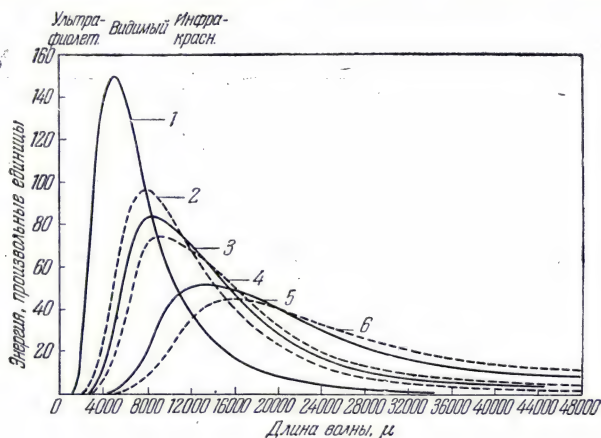


Рис. 140. Распределение энергии в спектре ламп накаливания с вольфрамовой и угольной нитями при равной суммарной энергии излучения:

1—черное тело при 6000°K ; 2—вольфрамовая нить при 3500°K ; 3—вольфрамовая нить при 3220°K (лампа мощностью 900 *вт*); 4—вольфрамовая нить при 2920°K (обычная лампа мощностью 500 *вт*); 5—угольная нить при 2025°K (нить обработана); 6—угольная нить при 1725°K [102].

всегда выше истинной температуры нити. В табл. 12, по данным работы Барнса и др. [103], приведено спектральное распределение

Таблица 12

Тип лампы	Световая отдача, лм/вт	Цветовая температура, $^{\circ}\text{K}$	Полная мощность излучения, %	Мощность излучения, %		
				$\lambda=3800-7600 \text{ \AA}$	$\lambda=7600-14\,000 \text{ \AA}$	$\lambda>14\,000 \text{ \AA}$
100 <i>вт</i> , нормальная	15,5	2865	74	9,6	36	29
500 <i>вт</i> , »	20,3	2980	84	12,1	41	31
1000 <i>вт</i> , »	20,7	3005	88	13,2	41	33
1500 <i>вт</i> , »	21,7	3055	88	13,5	42	33
900 <i>вт</i> , проекционная	26,5	3200	88	14,6	40	34

излучаемой мощности в процентах от полной мощности, затрачиваемой на питание различных ламп с вольфрамовой нитью.

Иногда интересно знать энергетическую освещенность, создаваемую источником света, находящимся в 1 м от освещаемой поверхности, и выраженную в мквт/см^2 . Значения освещенностей для различных участков спектра с постоянной шириной в 50 Å согласно [104] приведены в табл. 13.

Таблица 13

λ , Å	I	II	III	IV
4000	0,098	0,700	2,22	2,25
5000	0,435	2,65	8,7	7,5
6000	0,89	5,5	16,7	13,4
7500	1,47	8,5	25,5	18,6
9000	1,75	10,0	29,4	20,0
10000	1,81	10,5	29,0	19,5
12000	1,69	9,3	26,5	17,0
15000	1,28	6,7	18,8	11,9
20000	0,66	3,3	9,5	5,5
26000	0,31	1,8	4,4	2,8

I, II, и III — нормальные лампы мощностью в 100, 500 и 1000 *вт* (115 *в*) со световой отдачей соответственно 15,3; 19,6 и 20, 7 *лм/вт* и цветовой температурой 2865, 2960 и 2290°K; IV — проекционная лампа мощностью в 500 *вт* (115 *в*) со световой отдачей 26,3 *лм/вт* и цветовой температурой 3190°K.

Можно видеть, что для освещения выгодно применять нити с возможно более высокой температурой. Именно по этой причине в 1879 г. Эдисоном были введены в практику изготовления ламп накаливания угольные нити, а в 1906 г. был совершен переход к металлическим нитям. В настоящее время вольфрам полностью вытеснил применявшиеся ранее осмий и тантал. Мы не будем рассматривать последующие усовершенствования ламп накаливания в виде изменения формы нити и наполнения колбы инертным газом (азотом или смесью аргона и азота и т. п.). Чем выше накал лампы, тем короче срок ее службы. Для нормальной лампы срок службы равен около 1000 час., а для специальных ламп типа «фотовспышка» — всего несколькими часам.

Приведем в табл. 14 некоторые цифры, характеризующие срок службы ламп накаливания при различных температурах нити.

Из таблицы видно, что если нормальная температура нити равна 2450° K, то нормальный срок службы такой лампы (1000 часов) увеличится в 100 раз при уменьшении температуры до 2200° K и уменьшится минимум в 40 раз при повышении температуры до 2700° K.

Таблица 14

Температура, °K	2000	2100	2200	2300	2400	2500	2600	2700
Относительный срок службы ламп накаливания, часы	10 900	1000	114	55	2,4	0,4	0,9	0,02

Каковы бы ни были частичные усовершенствования лампы накаливания, невозможно избежать инфракрасного излучения, совершенно бесполезного с точки зрения освещения.

ЛАМПЫ НАКАЛИВАНИЯ С УГОЛЬНОЙ НИТЬЮ

Такие лампы излучают как «серое тело», и кривые распределения энергии по спектру, приведенные у Хайда, Кэди и Форсайта, не смещены относительно кривых для черного тела в отличие от кривых для металлических нитей. При соответствующем изменении масштаба они совпадают с кривыми черного тела при той же температуре. Уже сама эта причина ведет к заметным потерям полезного для освещения излучения. Кроме того, другим важным преимуществом ламп с металлической нитью является значительно более высокая температура последней по сравнению с угольной нитью. Цветовая температура угольной нити мало отличается от ее истинной температуры. Поэтому вычисление распределения энергии излучения черного тела при различных цветовых температурах дает в первом приближении распределение энергии в спектре ламп с угольной нитью. Результаты такого расчета приведены в табл. 15.

Таблица 15

Цветовая температура черного тела, °K	Максимум излучения $\lambda_{\text{макс}}, \mu$	Энергия излучения для участков спектра, в % от общей энергии						
		0,4—0,75 μ	0,75—1 μ	1—1,5 μ	1,5—2,5 μ	2,5—3,5 μ	3,5—5,5 μ	5,5—7,5 μ
1948	1,3	2,67	7,4	25	32	17	9	3
1652	1,5	1	5	20	34	19	14	4
1426	1,7	0,36	2,3	15	35	21	17	5
1247	1,9	0,09	1,3	11	31	24	22	7
1050	2,2	0,0001	0,24	6	26	26	24	9

Из табл. 15 видно, что лампа с угольной нитью весьма слабо излучает в видимой части спектра (см. рис. 140).

УГОЛЬНЫЕ ДУГИ

Электроды дают сплошной спектр, а пламя испускает главным образом ультрафиолетовые лучи. Положительный кратер, обладающий самой высокой температурой и представляющий наибольший интерес, дает спектр с максимумом около $0,7 \mu$. Согласно литературным данным, его температура имеет значения от 3700 до 3900°K , а цветовая температура 3760°K . Согласно закону Вина, максимум излучения лежит при $0,76 \mu$. Для этой температуры было вычислено распределение энергии в спектре черного тела (табл. 16)

Таблица 16

$0,4-0,76 \mu$	$0,76-1 \mu$	$1-1,5 \mu$	$1,5-3 \mu$	$> 3 \mu$
24%	18%	38%	14%	5%

Впрочем, данные табл. 16 верны лишь для весьма малой поверхности положительного кратера. Температура последнего сильно изменяется от одной точки к другой, так что соответствующее излучение также претерпевает значительные колебания в сторону увеличения интенсивности инфракрасного излучения. Если угольные электроды наполнить солью какого-либо металла, то в спектре дуги можно будет обнаружить характеристические спектральные линии металла.

ЛАМПЫ НАКАЛИВАНИЯ КАК ИСТОЧНИКИ ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Лампы с вольфрамовой нитью. Не имея в виду целей освещения, заметим, что с увеличением температуры нити суммарная испускательная способность также увеличивается и, следовательно, возрастает суммарная интенсивность не только видимой части спектра (которая излучается с относительно повышенной интенсивностью), но и инфракрасной. То же имеет место в случае платины или тантала (см. рис. 137 и 138, стр. 251). Кривые показывают что, несмотря на смещение максимума излучения в сторону более коротких волн, испускательная способность для данной длины инфракрасной волны возрастает с повышением температуры нити. С этой точки зрения рис. 140 может привести к ошибочному заключению, если не учитывать, что он относится к относительной энергии, излучаемой при различных длинах волн для *равной суммарной энергии излучения*, а не к изменению излучаемой энергии с температурой нити, как в рассматриваемом случае. В зависимости от предполагаемого специального применения

лампы (в медицине, в промышленности) и задаваемого этим применением распределения энергии выбирают лампу, работающую в более или менее напряженном режиме. В этом отношении полезно было бы придать нити специальную форму. Так, спиральная нить с малым шагом образует полость, подобную полости абсолютно черного тела. Поэтому излучение такой нити приближается к излучению черного тела при той же температуре, и интенсивность инфракрасного излучения возрастает по сравнению с ее значением для ламп с прямой нитью.

Сказанное выше показывает, что с *фотографической точки зрения все лампы накаливания представляют собой превосходные источники для близкой инфракрасной области*. Лампы, работающие с «перекалом», дают весьма интенсивное излучение между 7000 и 9500 Å, т. е. как раз в области чувствительности пластинок.

Согласно приведенной выше табл. 12, в области между 7500 и 14 000 Å, с одной стороны, и в области длин волн больших 14 000 Å, — с другой, излучается соответственно около половины и трети суммарной излучаемой мощности.

Для спектроскопии лампы накаливания являются если не превосходными с точки зрения отдачи, то, по крайней мере, весьма практичными источниками излучения не только в инфракрасной области на границе видимого спектра, но также вплоть до 3 или 3,5 μ . Особенно пригодны для этой цели низковольтные автомобильные лампы. Благодаря их умеренной цене можно, не задумываясь, поднять напряжение на клеммах, что, естественно, уменьшит срок их службы, но значительно увеличит интенсивность излучения. Применение этих ламп ограничено поглощением в стекле, которое начинает мешать работе, даже при минимальных толщинах колбы, начиная от длины волны 3 или 3,5 μ , и полностью поглощает более длинные волны. Эта трудность может быть преодолена путем устройства «прозрачного» окошка в колбе лампы, например, из каменной соли.

Дополнение редактора IV

В докладе Ф. Ганса на Парижской конференции по инфракрасным лучам в марте 1954 г. [F. G a n s, *Revue d'optique* 33, № 10, 491 (1954)] приведены интересные данные о результатах опытов, направленных на создание новых типов ламп накаливания с повышенной отдачей в инфракрасной области.

Попытки замены вольфрамовой нити нитью из тантала не привели к успеху, так как при рабочей температуре (около 2000° K) спектральное распределение излучения обоих металлов оказалось практически одинаковым.

Более обнадеживающие результаты были получены с нитями из тантала, на поверхности которых был создан слой карбида (вернее, карбидов) тантала. Карбидизирование тантала осуществлялось обычным путем — через танталовую нить в вакууме пропускался ток, превышающий нормальный на 50%,

а затем нить прокаливалась в течение нескольких минут в атмосфере чистого бензола. Степень карбидизации контролировалась измерениями сопротивления нити (после ее охлаждения).

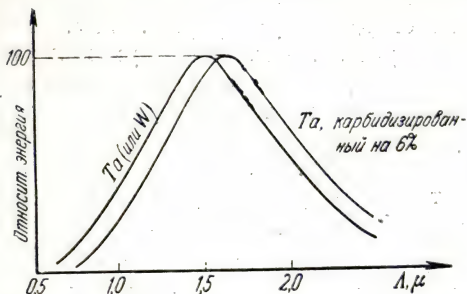


Рис. XII. Спектральное распределение энергии излучения лампы накаливания с обычной и карбидизированной нитью.

На рис. XII дано спектральное распределение излучения нити из чистого тантала (или вольфрама) и карбидизированной на 6% танталовой нити. Максимумы обеих кривых приняты за 100, хотя в действительности они отличаются на несколько процентов. Площадь слева между обеими кривыми составляет около 13% суммарной излучательной способности нити. Соответственно уменьшается излучение в видимой части спектра и усиливается излучение в инфракрасной части, так как общая излученная мощность не меняется. Для некото-

рых длин волн выигрыш составляет 25—30%.

Испытательные лампы имели прямолинейные нити с диаметром 0,3 мм и длиной 3 см. Сопротивление нити в холодном состоянии было равно 0,2 ом. Нити монтировались и располагались так же, как в обычных лампах накаливания. Эти лампы имели мощность 12,5 вт при токе около 5 а и напряжении на лампе около 2,5 в.

Повышение степени карбидизации примерно сверх 5% не давало дальнейшего улучшения. Данные о сроке службы новых ламп не приводятся, так как соответствующие опыты еще не были закончены, но, по мнению автора, срок этот должен быть весьма значительным.

Лампы с угольной нитью. Приведенные выше данные показывают, что эти лампы характеризуются слабой интенсивностью излучения в зоне светочувствительности фотопластинки. Поэтому они мало пригодны для целей фотографирования. Что касается других применений, например сушки, физиотерапии и т. п., то следует вспомнить, что эти лампы излучают главным образом между 1,5 и 2,5 μ и что относительная суммарная интенсивность этих излучений значительно выше, чем у современных ламп с вольфрамовой нитью. Наконец, поскольку стеклянная колба поглощает практически все лучи с длиной волны больше 3,5 μ , то теряется значительная часть излучения, важного для спектроскопии.

ТЕМНЫЕ ИЗЛУЧАТЕЛИ

Существует ряд случаев, когда источник инфракрасных лучей не должен испускать ни видимых, ни ультрафиолетовых лучей. Если нужно получить сложное излучение в близкой инфракрасной области, то можно применить один из предыдущих источников (лампу с вольфрамовой нитью, штифт Нернста и т. д.)

и устранить видимое излучение соответствующим светофильтром. Кроме того, можно использовать нагреваемое током электрическое сопротивление, помещенное в фокусе параболического зеркала, в комбинации со светофильтром. В зависимости от назначения, выбирают тот или иной из этих источников, подробные характеристики которых были даны ранее (фотографирование в темноте, проникающее излучение в медицине и др.).

Известно, что стекла (белые или окрашенные) и все остальные известные в настоящее время светофильтры, которые можно поместить перед указанными источниками с более или менее высокой температурой, становятся при толщине в несколько миллиметров совершенно непрозрачными для длин волн между 2,5 и 3,5 μ , а при толщине в доли миллиметра — начиная с 4 μ . Поэтому необходимо, особенно для медицинских целей, конструировать темные излучатели, основанные на другом принципе и позволяющие достигать мощностей от 500 до 1000 *вт*.

Для температур от 700 до 1000° применяют проволоку с высоким удельным сопротивлением, например нихром без изоляции, намотанную на огнеупорную подложку (стеатит, силлиманит, силит и т. д.). Излучение проволоки близко к излучению серого тела, а подложка обычно дает селективное излучение.

Если температура не должна превышать 500°, то можно получить удовлетворительные результаты, воспользовавшись старым принципом кубика Лесли (полый кубик с зачерненными гранями). Этот кубик наполняют жидкостью, поддерживаемой при постоянной температуре. Принцип этого темного излучателя был сохранен в ряде весьма остроумных приборов. Так, в одном из них для собирания испускаемых лучей излучающая грань была превращена в вогнутое зеркало, а нагревание осуществлялось при помощи сопротивления, помещенного внутри такого видоизмененного «куба».

Хотя подобные темные излучатели не вполне отвечают теоретическим характеристикам абсолютно черного тела, их излучение может быть, по крайней мере приближенно, вычислено при помощи законов излучения. Таким путем были определены следующие длины волн, соответствующие максимумам излучения (табл. 17):

Таблица 17

Температура, °K	300	400	500	700	900	1100	1300	1500
$\lambda_{\text{макс}}, \mu$	9,62	7,21	5,77	4,12	3,20	2,68	2,22	1,92

Обычные излучатели с электрическим сопротивлением, поддерживаемым при нескольких сотнях градусов Цельсия, излу-

чают лишь незначительную долю энергии в области $0,75-1,5 \mu$ (менее 10%), одну треть в области $1,5-3 \mu$, около половины в области $3-6 \mu$ и менее одной четверти между 6 и 12μ (приближенные данные, изменяющиеся с температурой излучателя).

Мы были бы весьма удивлены, если бы располагали средствами воспринимать окружающий мир таким, каким он выглядел бы на пластинке, чувствительной до 15 или 20μ . (В другом месте было указано, что для получения таких снимков современная фотография должна претерпеть коренные изменения.) Все предметы казались бы окруженными ореолами, яркость которых возрастала бы с температурой, и только предметы, обладающие наиболее низкой температурой, имели бы резкие контуры. В жаркий летний день пейзаж представлял бы ряд туманных и различно освещенных планов, между которыми мы замечали бы токи теплого и холодного воздуха. Лишь в холодные зимние дни контуры предметов обладали бы достаточной резкостью и можно было бы разглядеть детали деревьев или зданий. Над зданиями поднимались бы не клубы дыма, а светящиеся дорожки, выходящие из труб и открытых проемов. Мы могли бы оценить различия в испускательной способности различных объектов пейзажа: деревьев, растительности, каменных строений, металлических частей и т. д. Уже при помощи описанного выше метода испарения, регистрирующего лучи с длиной волны порядка нескольких микрон, можно получить нерезкий фотоснимок стеклянной колбы, наполненной горячей водой, или анода работающей трехэлектродной лампы. Эта нерезкость обусловлена регистрацией на снимке невидимых инфракрасных лучей.

ИСТОЧНИКИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ДАЛЕКОЙ ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ

Мы не располагаем никакими удовлетворительными способами получения интенсивного и стабильного излучения в области, лежащей примерно за 30μ . Если для этой цели использовать излучатель, работающий при температуре в несколько десятков градусов Цельсия или даже еще ниже, то максимум излучения лежал бы, например, около 8 или 10μ , но его интенсивность была бы до смешного мала. Поэтому для получения достаточной интенсивности всегда следует прибегать к источникам со сравнительно высокой температурой, хотя в этом случае максимум излучения расположен сравнительно близко к видимому спектру. Однако по законам излучения черного тела, как это уже неоднократно указывалось, доля длинноволновых излучений остается крайне незначительной.

Некоторые авторы пользовались горелкой Ауэра, которая позволяет при помощи метода фокальной изоляции (см. стр. 158) и подходящих светофильтров получить довольно монохромати-

ческое излучение с длиной волны 110 μ . Штифт Нернста и глобар, по-видимому, не рекомендуются. Смесь 5% Ce_2O_3 и 95% ThO_2 дает излучение с максимумом около 120 μ ; в случае чистой окиси церия, Ce_2O_3 , наблюдаются два максимума, при 125 и 143 μ . Разумеется, для этой цели используют также излучение металлов, например платины, покрытой или не покрытой окисями металлов; такие источники применяют главным образом в вакуумных спектрографах.

Кварцевая ртутная лампа заслуживает особого внимания. Рубенс и Вуд, пользуясь методом фокальной изоляции, в 1910 г. обнаружили существование двух максимумов излучения, при 215 и 315 μ , которые, по-видимому, принадлежали вращательно-колебательному спектру возбужденной молекулы Hg_2 . (Принимая существование локального теплового равновесия между нормальными и возбужденными атомами, Дальке вычислил интенсивность инфракрасного излучения, ее зависимость от напряжения, давления паров ртути и размеров лампы.) Ртутные лампы с сильно пониженным давлением позволяют значительно повысить интенсивность длинноволнового излучения. При помощи таких ламп Картрайт и Черни измерили пропускание многих веществ в области до 240 μ . Ряд авторов систематически исследовал лампы различных конструкций и с различными давлениями (Кох, 1930 г., Дальке, 1940 г., и др.). На рис. 141 показан спектр, полученный при помощи ступенчатой решетки. Можно видеть, что, несмотря на высокую чувствительность приемника, его отклонения не достигают 5 мм.

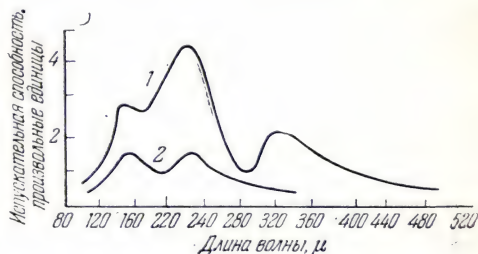


Рис. 141. Кривые излучения кварцевой ртутной лампы (1) и кварца (2) [105].

В связи с работами другого характера М. Левицкая указала, что источниками инфракрасных лучей могут служить спрессованные таблетки окиси магния, бомбардируемые быстрыми электронами. Однако Эрб и Клумб, пытаясь воспроизвести эти опыты, показали, что если между 200 и 400 μ и существует излучение, то его интенсивность составляет менее 10% интенсивности излучения кварцевой ртутной лампы в этой области.

К решению этой проблемы можно подойти иначе и попытаться сконструировать маленькие электрические вибраторы, испускающие волны длиной в несколько десятков или сотен микрон. Именно этим методом воспользовались Никольс и Тир для исследования еще неизвестной области спектра. Левицкая в ряде работ пыталась улучшить эту методику, используя плоскую сетку из

маленьких вибраторов и воздействие магнитного поля; она исследовала длину искры, влияние природы электродов и т. д. В подобных работах приходится сталкиваться с рядом трудностей, например, с быстрым разрушением маленьких вибраторов, с конструктивными трудностями, связанными с их небольшими размерами и т. д.

Другие авторы использовали искры, создаваемые металлическими частицами, залитыми вязким маслом или канадским бальзамом. Такой излучатель А. А. Аркадьевой-Глаголевой и М. А. Левицкой был назван «массовым излучателем».

Ни один из этих методов пока еще не имеет практической ценности для получения достаточно интенсивного излучения в области примерно между $400\text{ }\mu$ и $1,3\text{ мм}$, которая, таким образом, является еще неисследованной областью, несомненно имеющей большой теоретический и практический интерес. Можно надеяться, что клистроны и магнетроны, которые в настоящее время дают полезное излучение в области сантиметровых и даже миллиметровых волн, позволят в ближайшем будущем получить еще более короткие волны.

ИЗЛУЧЕНИЕ ЧЕЛОВЕЧЕСКОГО ТЕЛА

Спектральное исследование. Любопытным применением инфракрасной спектроскопии явилось исследование излучения, испускаемого человеческим телом. Мольеровский герой господина Жу ден, который был удивлен, узнав, что он говорит прозой, был бы не менее удивлен, узнав, что он одновременно испускает инфракрасные лучи. В данном случае речь идет именно об излучении, а не о нагревании воздуха теплопроводностью, так как это излучение можно отражать и собирать на любом приемнике (термостолбик, болометр и т. д.).

Уже давно было установлено, что излучение человеческого тела расположено в сравнительно длинноволновой части спектра, так как оно задерживается тонкими пластинками стекла или кварца. Различные авторы, пользуясь разными методами, показали, что излучение кожи близко к излучению черного тела при той же температуре. Этот результат может показаться неожиданным, если принять во внимание цвет кожи, особенно у лиц белой расы. Однако не следует упускать из виду того обстоятельства, что решающее значение имеют не видимые, а инфракрасные «цвета». Мы уже говорили, что отражательная способность кожи мала и равна около 4% для волн длиннее $4\text{ }\mu$, т. е. как раз в той части спектра, где расположено почти все излучение кожи. Поэтому можно ожидать, что излучение кожи будет весьма близко к излучению черного тела при той же температуре.

Некоторые авторы пытались уточнить этот результат, определяя испускательную способность человеческой кожи, соответствующую закону Кирхгофа. Наряду с методом, использующим отражательную способность, можно непосредственно измерить испускательную способность и сравнить ее с вычисленной по формуле Стефана—Больцмана. Приведем некоторые результаты, полученные тем и другим методом: Христиансен и Ларсен — от 0,83 до 1 (в случае прилива крови под кожей); Бюттнер — 0,954; Сэйдмен — от 0,98 до 1,00; Харди — $0,989 \pm 0,01$. Эти цифры показывают, что *если вообще существует какое-либо различие между характером излучения кожи и черного тела, то оно должно быть весьма мало*. Этот вопрос не лишен интереса, так как оценка температуры кожи, произведенная на основании измерения ее излучения, изменилась бы на $0,6^\circ$, если бы вместо 0,98 было принято значение 0,954.

Пользуясь различными светофильтрами, можно составить себе представление о характере распределения излучения человеческого тела. С помощью такого метода Харди установил существование хорошего согласия между вычисленными значениями пропускания (I) и значениями, которые дают измерения для излучения черного тела при температуре человеческого тела (II) и для излучения кожи (III).

Таблица 18

Фильтр	Пропускание, %		
	I	II	III
Стекло (1 мм)	0	0	0
Кварц (1 мм)	0	0	0
Каменная соль (4 мм) . . .	78	78	78
Сильвин (2,5 мм)	87	88	87

Результаты, приведенные в табл. 18, вновь подтверждают, что измеренное суммарное излучение кожи согласуется с вычисленным из закона Стефана — Больцмана.

Лишь в 1934 г. Харди [106] измерил распределение энергии в спектре излучения человеческого тела. Оно достаточно точно совпало с распределением энергии для черного тела при той же температуре. Поэтому мы могли вычертить кривую распределения, вычисленную по этим данным. Она круто падает в сторону коротких длин волн. Максимум излучения лежит около $\lambda_m = 9,52 \mu$, а около $3,17 \mu (= \frac{\lambda_{\max}}{3})$ интенсивность не превосходит $1/100$ максимальной. В длинноволновой части, при $14,29 \mu (= \frac{3}{2} \lambda_{\max})$ и $19,05 \mu (= 2 \lambda_{\max})$, интенсивность составляет соответственно 83

и 40% от максимальной. На рис. 142 показаны кривые распределения энергии в солнечном спектре (в сильно уменьшенном масштабе), черного тела при 1000°K и черного тела при 300°K ; последняя температура близка к температуре кожи.

Распределение энергии в спектре кожи мало изменяется в интервале от 27 до 40° . Поэтому суммарную интенсивность излучения можно распределить по спектру следующим образом: 4% между 3 и 6μ ; 37% между 6 и 12μ ; 41% между 12 и 24μ ; 14% между 24 и 50μ .

Как заметил, в частности, Каррел, если бы наши глаза были чувствительны ко всей этой гамме излучений, то контуры окру-

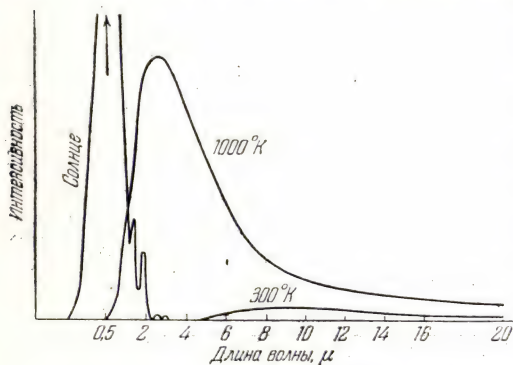


Рис. 142. Кривые излучения Солнца (масштаб сильно уменьшен) и черного тела при 1000 и 300°K (температура, близкая к температуре человеческого тела) [106].

и лишь при более длинноволновой границе, соответствующей излучению человеческого тела, появились бы детали наших лиц, дающие возможность судить об излучении человеческого тела.

Поучительный пример применения закона Стефана, приведенный Сэйдменом, заключается в вычислении испускательной способности человеческого тела, температура которого принята равной 30° (для толстых субъектов), 32° (для нормальных субъектов), 34 и 36° (для субъектов с повышенным обменом веществ и лихорадящих). Испускательная способность в этих случаях была найдена равной соответственно 720 , 740 , 759 и 779 вт . Эти цифры весьма малы сравнительно с испускательной способностью, например, ламп накаливания. Сэйдмен вычислил, что 1 м^2 поверхности черного тела при 37° излучает столько же энергии, сколько $0,46 \text{ м}^2$ этой поверхности при 100° и всего 6 см^2 при 1727°C (2000°K).

жающих нас людей казались бы нерезкими, как в рассмотренном выше случае пейзажа или нагретых предметов. Яркие потоки на более темном фоне исходили бы из носа и рта и терялись в окружающем воздухе. Впрочем, наблюдаемая картина изменялась бы в зависимости от области чувствительности глаза. Если бы ее граница лежала около 5 или 6μ , то мы выглядели бы совершенно черными вследствие слабой отражательной способности кожи,

Зависимость излучаемой человеком энергии от окружающих условий (исследование тепловых потерь человеческого тела). Эта проблема рассматривалась многочисленными авторами с различных точек зрения. Изложению этого вопроса мы можем отвести лишь небольшое место. В принципе при проведении точных исследований измеряют, например с помощью подходящего калориметра, тепло, теряемое человеческим телом, и соответственно либо наружную, либо внутреннюю температуру тела. Уже сама техника измерения достаточно сложна, а интерпретация результатов наталкивается на еще большие трудности. Так, ограничиваясь только одним примером, укажем, что для определения эффективной излучающей поверхности следует брать не всю поверхность тела, а только некоторую ее часть, зависящую от положения тела: около 80% для вертикального положения (так как внутренние поверхности рук, боковая часть грудной клетки, внутренние поверхности бедер, подмышечные впадины теряют значительно меньше тепла, чем открытые части тела) и лишь около 50% для положения «на корточках».

Для лиц, находящихся в покое, количество теряемого тепла зависит главным образом от окружающей температуры и условий проведения опыта. На рис. 143 показано влияние температуры окружающей среды на различные факторы, участвующие в регулировании тепловых потерь. Эти потери минимальны при температуре среды от 30 до 32°. Понижение температуры окружающей среды на 1° увеличивает тепловые потери приблизительно на 3 кал (влево от минимума). Это увеличение целиком обусловлено возрастанием конвекции и лучеиспускания. Потеря путем лучеиспускания представляет собой обмен между кожей и стенками калориметра, которые излучают подобно черному телу, т. е. пропорционально четвертой степени их абсолютной температуры. Так как эти температуры близки, то этот обмен зависит только от разности температур; он падает от 67 (или 64) кал/час при 23° до 0 при 35°. Конвекция сильно колеблется от одного опыта к другому и заметно уменьшается, когда температура воздуха приближается к температуре кожи. Количество выделяемых водяных паров сначала медленно увеличивается до 30°, а далее растет с большей скоростью и не пропорционально температуре, так что при 34,7° почти все тепло теряется этим путем (рис. 143 и 144). Таким образом, с физиологической точки зрения существуют три области влияния окружающей температуры: интервал 22—28°, в котором не происходит регулирования тепловых потерь и организм ведет себя, как чисто физическое тело (применимость закона охлаждения Ньютона); интервал 28—30°, в котором тепловые потери регулируются изменением периферического тока крови и благодаря равновесию между расходом и приходом тепла наблюдается хорошее самочувствие; область выше 30°,

где ток крови становится слишком сильным. В целом, между лицами мужского и женского пола существенного различия не наблюдается, однако было обнаружено, что основной обмен, который в зоне низких температур одинаков у мужчин и женщин, значительно падает у последних в интервале температур между 28 и 31°. Несколько более плотная жировая подкожная прослойка у женщин немного уменьшает тепловые потери в холодной зоне (23—28°).

Если поместить обнаженного человека в среду с достаточно низкой температурой (22—24°), то он не может бесконечно терять

тепло и непроизвольно реагирует на охлаждение так называемым ознобом. Рис. 145 указывает на постоянство температуры прямой кишки и тела и падение температуры

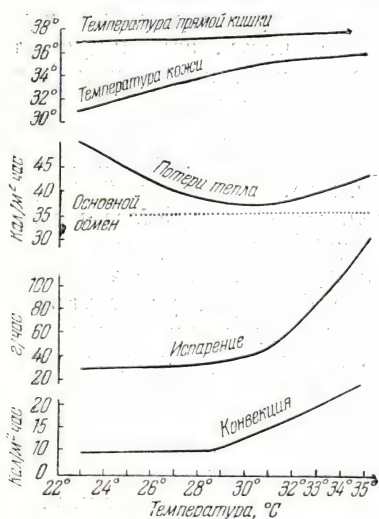


Рис. 143. Зависимость излучения кожи, ее температуры, температуры прямой кишки и потерь тепла на испарение и конвекцию от окружающей температуры [107].

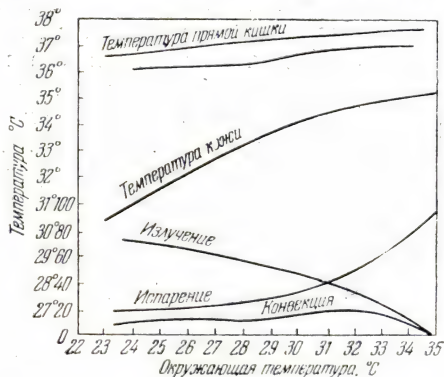


Рис. 144. Зависимость температуры прямой кишки и кожи от температуры окружающей среды.

Распределение тепловых потерь (в %) между потерями на излучение, испарение и конвекцию [107].

кожи до минимума. В этот момент озноб вызывает значительное усиление теплообразования (пунктирная линия), которое восстанавливает равновесие с тепловыми потерями и, следовательно, восстанавливает хорошее самочувствие. На следующем графике (рис. 146), относящемся к умеренному физическому труду, всегда сохраняется равновесие между потерей и образованием тепла, т. е. хорошее самочувствие. В случае приступа лихорадки (малярии) имеют место совершенно другие условия: в некоторый момент, соответствующий понижению температуры кожи, наблюдается интенсивное образование тепла, которое

немедленно вызывает повышение температуры прямой кишки и кожи. Так как образование тепла превосходит его потери, то условия для хорошего самочувствия исчезают и, естественно, закон Ньютона оказывается уже неприменимым. Один из наиболее любопытных результатов состоит в том, что в таких условиях тело может терять через холодную кожу больше тепла, чем через теплую.

Исследовано было также действие тока воздуха на охлажденную кожу. Температура воздуха от $27,4$ до 31° слабо влияет на

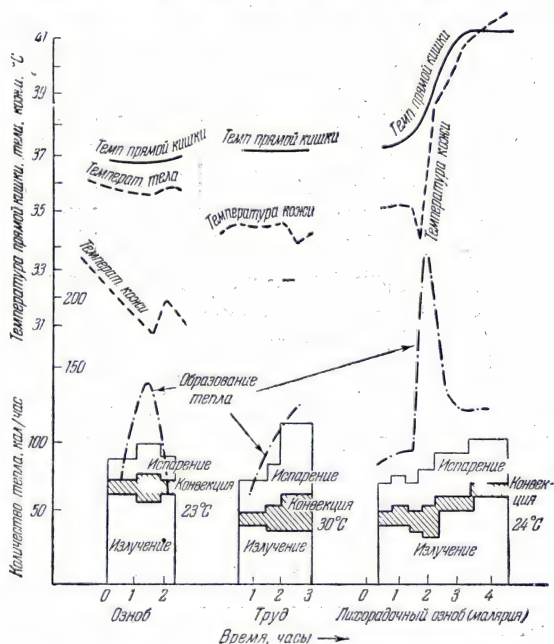


Рис. 145. Температура прямой кишки и кожи при ознобе и во время работы и соответствующие образования и потери тепла [108].

потери тепла через испарение и излучение, но заметно усиливает конвекцию, которая обуславливает от 33 до 40% общих потерь. При дальнейшем повышении температуры конвекция увеличивается весьма слабо и совсем перестает изменяться, начиная от 34° . При $34,7^{\circ}$ ток воздуха уже не вызывает никаких изменений в образовании тепла, удалении тепла, излучении, конвекции, испарении, температуре прямой кишки и средней температуре кожи. При более низких температурах ток воздуха усиливает конвекцию, что позволяет, как это уже было показано выше для

другого случая, терять через холодную кожу больше тепла, чем в неподвижном воздухе через теплую. Конвекционные потери тепла в токе холодного воздуха не могут превысить некоторого предела, соответствующего столь большой скорости молекул, при которой они уже не успевают воспринимать тепло.

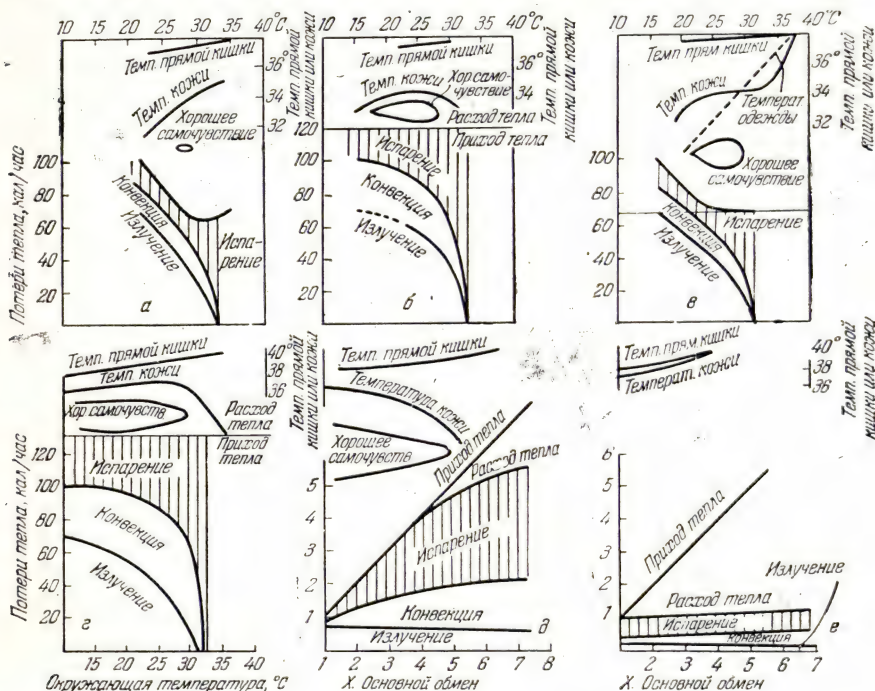


Рис. 146. Зоны хорошего самочувствия в различных условиях [108]:
 а — Основной обмен; обнаженный человек; б — умеренный физический труд; в — основной обмен; легко одетый человек; г — одетый человек; умеренный физический труд; д — труд в сухую и холодную погоду; е — труд во влажной и теплой атмосфере.

Практический интерес представляют установленные таким методом диаграммы хорошего самочувствия, на которых уточнены случаи равновесия между расходом и образованием тепла. На первом графике (см. рис. 146, а), относящемся к обнаженному человеку в состоянии покоя, зона хорошего самочувствия весьма мала. Известно, что для легко одетого и находящегося в покое человека область температур хорошего самочувствия больше, чем для обнаженного человека. Действительно, такой вывод можно сделать путем сравнения графиков рис. 146, в и а. Для умеренного физического труда и легкой одежды (рис. 146, г) зона хорошего самочувствия расширяется в сторону низких температур и зави-

сит от вида труда и одежды. На двух последних графиках схематически представлены общие результаты. На осях абсцисс отложены не температуры, а основной обмен. Тяжелый физический труд увеличивает обмен в шесть раз. На осях ординат отложены тепловые потери в тех же единицах. Для труда в сухую и холодную погоду (рис. 146, *д*) имеется большая зона хорошего самочувствия. Эта зона отсутствует, если потери тепла (главным образом обусловленные испарением) более не могут компенсировать интенсивное образование тепла. Для труда во влажной теплой атмосфере (рис. 146, *е*) равновесие между потерями и образованием тепла отсутствует, а следовательно, исчезает и зона хорошего самочувствия.

Другое явление было исследовано Хиллом; лучи с длиной волны больше 2 или 3 μ вызывают ощущение стесненного дыхания или плохого самочувствия. Поэтому в помещениях, обогреваемых электрическими сопротивлениями, следует устранять эти вредные лучи при помощи фильтров. Впрочем, воздействие этих лучей на организм сильно зависит от индивидуальных особенностей, тогда как приведенные выше диаграммы хорошего самочувствия имеют гораздо более общее значение.

Наконец, мы можем только упомянуть важную проблему температурного равновесия между различными точками человеческого тела в процессе излучения, поскольку эти температуры сильно различаются для различных частей тела. Мы не входим в детали этого вопроса. Уже сами методы измерения этих температур до сего времени являются предметом споров (определение температуры путем контакта с различными термометрами или путем исследования излучения методами оптической пирометрии).

ИЗЛУЧЕНИЕ ОРГАНИЗМА ЖИВОТНЫХ

Мы не будем рассматривать тепловые потери и температурные равновесия, которые были подробно описаны в связи с излучением человеческого тела. В своей книге «Жизненная энергетика», Бенедикт сравнил число калорий, испускаемое 1 m^2 поверхности тела, для большого числа теплокровных животных. Большинство из них обладает приблизительно одинаковым основным обменом на единицу поверхности.

Что касается более непосредственного измерения энергии излучения, то в первом приближении можно принять, что ее распределение по спектру близко к распределению в спектре черного тела при той же температуре. Отдельные авторы предполагали, что некоторые ночные животные, вроде совы, обнаруживают в темноте свою добычу по испускаемому ею инфракрасному излучению. Последующие исследования спектральной чувствительности сетчатки показали, что это неверно, так как,

в частности, глаз желтой совы (*Strix aluco*) нечувствителен к излучению, испускаемому черными телами при низкой температуре.

Интересный случай представляют светляки. В видимой части спектральное распределение испускаемого ими света соответствует (до множителя пропорциональности) излучению черного тела при температуре 5000° . Кобленц безуспешно пытался обнаружить инфракрасную часть этого излучения, которая должна была быть очень слаба. Однако Айвс показал, что излучение, испускаемое светляками, производит эффект тушения фосфоресценции, что означает наличие в его составе также инфракрасных лучей¹⁾.

Последующие опыты показали, что речь идет об излучении, лежащем в области между $0,75$ и $1,5\mu$. В этой области, действительно, прозрачен хитиновый покров, прикрывающий клетки, испускающие свет.

§ 19. Применение законов излучения к оптической пирометрии

В области высоких температур измерения при помощи обычных термометров становятся очень ненадежными, если не невозможными. Легко видеть, например, что хотя газовые термометры теоретически могут применяться при любой температуре, однако нельзя найти вещество для изготовления резервуара такого термометра, которое при очень высокой температуре не деформировалось бы и не позволяло газу утекать. В свою очередь применение термопар до настоящего времени было ограничено температурой плавления платины (1770°). Температуру сильно нагретых тел удалось определить только путем измерения энергии излучения, испускаемого этими телами. Эта проблема была решена методами оптической пирометрии, достоинство которых заключается в возможности измерения температуры излучателя без обязательного контакта с ним.

Действительно, приведенные выше законы черного излучения позволяют вычислить температуру нагретых тел, если известна либо длина волны, которой соответствует максимум излучения, либо суммарная интенсивность излучения, либо спектральное распределение излучаемой энергии, либо, по крайней мере, испускательная способность для одной и той же длины волны при двух разных значениях температуры или испускательная способность при одной и той же температуре для двух разных длин волн. Математически эта задача может быть представлена следующим путем (температуры выражены в градусах Кельвина).

¹⁾ Этот вывод представляется недостаточно надежным, так как многие фосфоры тушатся и длинноволновой частью видимого спектра. (Прим. ред.)

В первом случае определяют λ_m по формуле Вина; во втором, если S_1 и S_2 представляют суммарное излучение черного тела при значениях температуры T_1 и T_2 и если T_0 — окружающая температура, то

$$\frac{S_2}{S_1} = \frac{T_2^4 - T_0^4}{T_1^4 - T_0^4}.$$

Наконец, в третьем случае формула Вина — Планка, дающая достаточное приближение во многих случаях, позволяет определить температуру T_2 , если известны температура T_1 и монохроматические испускательные способности E_1 и E_2 для длины волны λ при температурах T_1 и T_2

$$\frac{E_2}{E_1} = e^{c_2/\lambda T_1 - c_2/\lambda T_2} \quad \text{или} \quad \ln \frac{E_2}{E_1} = \frac{c_2}{\lambda} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Если, наоборот, известны монохроматические испускательные способности E_{λ_1} и E_{λ_2} для двух разных длин волн λ_1 и λ_2 при одной температуре T , то можно составить уравнения

$$\frac{E_{\lambda_2}}{E_{\lambda_1}} = e^{c_2/\lambda_2 T - c_2/\lambda_1 T} \quad \text{или} \quad \ln \frac{E_{\lambda_2}}{E_{\lambda_1}} = \frac{c_2}{T} \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right).$$

Первый метод не удобен для практического применения, так как положение максимума излучения может быть определено лишь с небольшой точностью. Рибо указывает [99]: «Можно было бы априори заключить, что второй метод, не предполагающий знания каких-либо постоянных излучения, следует предпочесть третьему. Однако опыт показал, что это не верно. Причина заключается в том, что измерения суммарного излучения связаны со значительными экспериментальными ошибками (поглощение излучения газом; неодинаковое поглощение приемником и средой, находящейся между излучателем и приемником)».

Мы не будем описывать различные пирометры, типы которых весьма многочисленны. Укажем только, что они разделяются на монохроматические пирометры, пирометры с исчезающей нитью и радиационные пирометры. В пирометрах первого типа сравнивают при определенной длине волны испускательную способность излучателя с испускательной способностью калиброванного источника, расположенного под углом 90° к первому, интенсивность излучения которого регулируется при помощи диафрагм, оптических клиньев или поляризующих систем. В пирометрах второго типа в определенном спектральном участке производится одновременное визуальное наблюдение источника и нити, накал которой регулируется до момента ее исчезновения на фоне источника. В пирометрах третьего типа при помощи приемника, например термостолбика, измеряют полную энергию излучения, испускаемого в постоянном телесном угле. На практике

при измерении температур обычных источников весьма полезно пользоваться понятием *цветовой температуры*, определение которой дано выше. Введение этого понятия в оптическую пирометрию явилось значительным прогрессом.

Укажем также на пирометр, применяемый для измерения температур от -100 до 100° с точностью около $0,1^{\circ}$.

Пользуясь остаточными лучами кварца, при помощи прибора, аналогичного описанному на стр. 157, измеряют при средней длине волны $8,8 \mu$ интенсивность излучения исследуемого источника и излучения черного тела при известных температурах (обычно при 0° и $\pm 100^{\circ}$). Таким способом можно непосредственно проградуировать в градусах Цельсия гальванометр, связанный с приемником.

Если характер излучения нагретого твердого тела близок к излучению черного тела при той же температуре, то температура этого тела может быть определена путем исследования спектра излучения. Такое приближение дает хорошие результаты при определении температуры звезд и планет.

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ И ЕЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ

ГЛАВА 6

ПРИМЕНЕНИЕ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И ОТРАЖЕНИЯ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

§ 20. Общие сведения об инфракрасных спектрах поглощения и отражения

Известно, что чисто химические методы анализа дают возможность определить лишь *эмпирическую формулу* неорганического или органического соединения. Эта методика дает также некоторую возможность определять функциональные группы, содержащиеся в молекулах; однако во многих случаях данных только химического анализа оказывается недостаточно, и их приходится дополнять данными физических или физико-химических определений. В качестве таковых издавна применяется определение плотности или определение показателя преломления. Однако, несмотря на весь интерес, который они представляют, эти методы, а также некоторые другие, среди которых можно упомянуть исследование магнитной восприимчивости, магнитной вращательной способности, критической температуры растворения, вязкости и т. п., дают всегда лишь суммарный результат. Кроме того, значения этих величин для данной категории веществ изменяются обычно в весьма узких пределах. Например, плотности 18 изомерных октанов довольно близки друг к другу, и поэтому нельзя рассчитывать на возможность воспользоваться величиной плотности в качестве критерия для идентификации этих соединений. Когда нужно определить состав таких сложных смесей, как минеральные масла или бензины, все эти методы оказываются неприменимыми.

Пришлось прибегнуть к спектроскопическим методам исследования. Ультрафиолетовая область спектра в своей легко доступной части позволяет устанавливать с очень большой точностью чистоту некоторых продуктов, но для целей идентификации таких данных часто бывает недостаточно. Видимый спектр дает

результаты только в случае окрашенных веществ, да и, кроме того, вещества, обладающие несколькими полосами поглощения в этой области, встречаются редко. Рентгеновские лучи играют исключительную роль в определении структуры кристаллов, но, также как и метод дифракции электронов, они мало пригодны для дополнения данных химического анализа жидкостей. Совсем иначе обстоит дело в отношении данных, получаемых в инфракрасной области в виде спектров поглощения и отражения. Следует отметить, что спектры комбинационного рассеяния в тех случаях, когда ими можно воспользоваться, удачно дополняют данные, получаемые из изучения инфракрасных спектров.

Примерно в 1905 г. одним из первых Кобленц систематически показал, какой интерес могут представлять инфракрасные спектры поглощения и отражения с точки зрения химического анализа. С тех пор, и особенно за последние годы, исследовательские лаборатории накопили интересные результаты.

Эти предварительные работы, проводившиеся большей частью со спектрографами, сконструированными в порядке частной инициативы, исчерпывающе показали, что использование инфракрасного излучения не только «окупается», но и становится практически необходимым при любых исследовательских работах в области органической химии, а также и на предприятиях, связанных с органическими продуктами. В области неорганической химии исследования в этом направлении развернуты не столь широко, но исследования автора в этой области приводят к аналогичным выводам.

Следующим этапом являлось использование достижений науки в практических условиях для нужд промышленности. Благодаря успехам, достигнутым в области экспериментальной техники и конструкций спектрографов (см. гл. 3), инфракрасный спектр получается без особых трудностей, причем для выполнения этих работ не требуются специалисты особенно высокой квалификации. Особо здесь следует учесть фактор времени, на который в исследовательских лабораториях обращают сравнительно мало внимания и который на производстве выступает на первый план. Контроль производства должен осуществляться быстро, в противном случае будет теряться сырье и готовая продукция. Очень важно, что, пользуясь методикой инфракрасной спектроскопии, можно в течение нескольких минут получить данные, которые при помощи химического анализа могли бы быть получены лишь за несколько часов. Поэтому не следует удивляться, что все больше и больше химиков начинает интересоваться инфракрасной спектроскопией. По данным личного опроса, проведенного в США, можно было бы составить длинный список американских компаний, пользующихся инфракрасными спектрометрами; последние в ближайшее время сделаются обязательной частью обо-ру-

дования большинства лабораторий и промышленных предприятий. К 1938 г. по ту сторону Атлантического океана имелось только 15 инфракрасных спектрографов, установленных лишь в исследовательских лабораториях. В конце 1947 г. их число превысило 500 и продолжает непрерывно расти. Широко используют спектрографию нефтяная и химическая промышленность. В Германии до 1939 г. такие мощные организации, как «И. Г. Фарбениндустри», также пользовались инфракрасной спектроскопией.

Чтобы облегчить применение инфракрасной спектроскопии в промышленности, в литературе приведены спектры поглощения огромного числа органических соединений. Большинство специалистов, пользующихся спектроскопическими методами, имеет множество неопубликованных спектров. Благодаря всем этим материалам часто достаточно небольшого количества времени для идентификации неизвестного вещества или определения состава смеси.

На последнем этапе, который, впрочем, еще предстоит преодолеть, конструкторы должны дать не только первоклассные спектрографы массового типа, но и еще более совершенные модели, предназначенные для чисто исследовательских целей, при помощи которых можно еще более усовершенствовать и уточнить аналитические методики.

Мы здесь сможем привести лишь несколько примеров применения инфракрасных спектров в химическом анализе, так как в объеме нескольких десятков страниц невозможно дать сколь угодно полный обзор данного вопроса и тем более перечень исследованных веществ или изучавшихся проблем.

В случае спектров отражения мы ограничимся неорганическими соединениями, потому что у органических веществ отражательная способность обычно слаба и их удобнее изучать по пропусканию. В случае спектров поглощения мы, наоборот, займемся главным образом органическими соединениями. Мы рассмотрим также применение инфракрасной спектроскопии в минералогии. Все это будет использовано в гл. 7 для изучения структуры молекул.

Основы химического анализа с помощью инфракрасных спектров. Еще в 1881 г. Абней и Фестинг высказали гипотезу, что различные функциональные группировки, неорганические или органические, характеризуются инфракрасными полосами поглощения (или отражения) с такой четкостью, которая позволяет утверждать, что появление определенных полос обязательно соответствует наличию той или иной группы атомов в молекуле. Все исследования, проводившиеся с тех пор, лишь подтвердили это основное положение и установили, что оно действительно не только для области, весьма близкой к области видимого спектра;

в которой работали Абней и Фестинг, но применимо для всей области, в которой проводились рассматриваемые нами исследования. Теоретически проблема представляется очень простой,

поскольку дело идет об отождествлении различных максимумов поглощения (или отражения) с максимумами поглощения (или отражения), полученными для известных веществ.

В действительности дело обстоит значительно сложнее, так как, например, во всех органических соединениях, даже в тех случаях, когда эти соединения содержат всего лишь одну функциональную группу, приходится учитывать также максимумы, даваемые углеродной цепью. В случае производных, содержащих несколько одинаковых или различных функциональных групп, все полосы, характеризующие каждую группу, могут в спектрах сливаться. Кроме того, относительное расположение функциональных групп в молекуле может вызвать изменения в интенсивности и даже в расположении максимумов. Указанные факты имеют

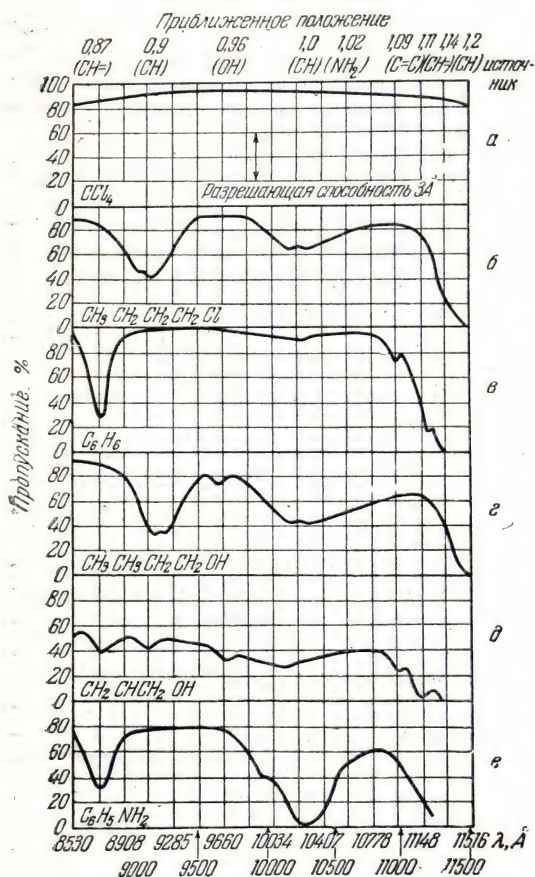


Рис. 147. Характеристические полосы поглощения различных групп (толщина слоя 5 см) [110, 111].

большой практический интерес, так как позволяют говорить, например, о возможности определения формы и длины углеродной цепи или взаимного расположения групп атомов в молекуле путем расшифровки инфракрасных спектров.

На рис. 147 показан вид характеристических максимумов различных групп. Хотя представлена только область между 8530 и 11516 Å, но общие выводы действительны и для других

областей спектра. В исследованной области для четыреххлористого углерода не наблюдается ни одной полосы, следовательно связь $C-Cl$ не проявляется поглощением в этой области. Напротив, для хлористого бутила имеются три полосы, происходящие исключительно от наличия связи $C-H$, потому что связь $C-Cl$ не проявляется, а связь $C-C$ играет лишь второстепенную роль, как будет видно из других данных. В случае бутилового спирта, кроме этих трех полос $C-H$, появляется новая полоса около 9660 \AA , которая вызвана, следовательно, наличием связи $O-H$, не имевшейся в предыдущих соединениях. Бензол дает несколько максимумов, происхождение которых связано либо с наличием кольца, либо с наличием связей $C-H$. Сравнение со спектром анилина показывает, что в случае анилина имеется новая полоса около $10\,300 \text{ \AA}$, которую, следовательно, можно приписать связи $N-H$.

Аналогичным путем постепенно удалось и для других областей инфракрасного спектра составить перечень полос, характеризующих связи $C-H$, $O-H$, $O-D$, $C=C$, $C\equiv C$, $C=O$, $N-H$, $S-H$ и т. п., а также группы CO_3 , NO_3 , SO_3 , ..., NO_2 , ..., SO_4 , PO_4 , MoO_4 и т. п. Все эти различные функциональные группы обладают собственными полосами поглощения или отражения, которые позволяют характеризовать их. Положение некоторых из них до известной степени фиксировано и не зависит от остальной части молекулы. Положение других изменяется в достаточно широких пределах, что и положило начало «методу вариаций заместителя», который будет рассмотрен в следующей главе.

Таким образом табл. 19 является, хотя и довольно грубым, но тем не менее полезным приближением. В ней указаны лишь области, вблизи которых располагаются максимумы, а отнюдь не их точное положение. (Более полную таблицу см. в работе [112].)

Делались также увенчавшиеся некоторым успехом попытки приписать колебательные частоты более сложным группировкам. Так, присутствие группы $C-H$ следует связывать с появлением волнового числа 1340 см^{-1} , группы CH_2 — с числом 1450 см^{-1} , а группы CH_3 — с числом 1375 см^{-1} (речь идет, конечно, о средних

положениях). В углеводородах наличие группировки $R-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3$ отобразится двумя максимумами около 1200 и 1250 см^{-1} , а наличие радикала $R-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}$ — двумя волновыми числами около 1170 и 1150 см^{-1} , за исключением двух первых членов: 2,2-диметил

Таблица 19

**Положение максимумов (в см^{-1}).
Органические соединения**

Группировки	Основ- ная час- тота	Валентные колебания				
		Гармоники				
CH_2 или CH_3	{ 2950 2870 2200	5740 5680 —	8400 8260 —	11 000 10 750 —	15 860 15 750 —	18 200 — —
CD_2 или CD_3	3630	7100	10400	13 500	—	—
ОН (свободный)	3350	6250	9605	—	—	—
ОН (связанный)	3040	—	—	—	—	—
OD (свободный)	2660	—	—	—	—	—
OD (связанный)	3300	6530	9550	12 400	15 000	—
NH или NH_2 (свободный)	2600	5000	—	—	—	—
SH	1650	—	—	—	—	—
$\text{C}=\text{C}$	2200	—	—	—	—	—
$\text{C}\equiv\text{C}$	1380 и 1560	—	—	—	—	—
NO_2	2150	—	—	—	—	—
$\text{N}=\text{C}=\text{S}$	2100	—	—	—	—	—
$\text{C}=\text{N}-\text{S}$	2250	—	—	—	—	—
$\text{C}=\text{N}$	1720	3440	5260	6 890	8 600	10 300
$\text{C}=\text{O}$						

пропана и 2-метилпропана, для которых имеется только одна полоса.

Но если в приведенный перечень попытаться включить характеристические частоты других связей, таких, как $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{Cl}$, $\text{C}-\text{Br}$, $\text{C}-\text{I}$, $\text{C}-\text{S}$ и т. п., то приходится столкнуться с результатами, внешне противоречащими высказанным выше положениям в том смысле, что в числах, определенных таким образом, не проявляется никакого постоянства. Это явление легко объясняется тем, что нельзя, например, колебание $\text{C}-\text{Cl}$ рассматривать оторванно от остальной части молекулы. Если учитывать одну лишь связь $\text{C}-\text{Cl}$, то нельзя будет объяснить, почему введение хлора в молекулу вызывает в различных случаях появление одной, двух или трех последовательных полос (см. стр. 510, раздел «Метод вариации заместителя»).

В гораздо более общем виде можно приписать валентному колебанию водорода появление полос поглощения между $2,65$ и $4,15 \mu$ ($3800-2400 \text{ см}^{-1}$), валентным колебаниям двух атомов, соединенных тройной или двойной связью, соответственно максимумы между $4,1$ и $4,75 \mu$ ($2600-2100 \text{ см}^{-1}$) и между $5,3$ и $6,75 \mu$ ($1875-1470 \text{ см}^{-1}$). Что же касается колебаний, связанных с деформацией связей атомов водорода, то они располагаются между 6 и $7,4 \mu$ ($1650-1350 \text{ см}^{-1}$).

Ниже мы встретимся с другими отождествлениями, позволяющими установить положение двойной связи в соединениях этиленового ряда или положение заместителей в ароматическом ядре. Однако в области, соответствующей волновым числам, меньшим 1200 см^{-1} , вообще невозможно связать с полной уверенностью появление тех или иных полос поглощения с наличием определенных группировок. В лучшем случае можно рассматривать особые радикалы, как, например, $\text{CH}_3\text{—COO}$ или $\text{CH}_3\text{—CO}$ и т. п.

Числа, приведенные в табл. 20, представляют собой лишь средние положения, которые могут изменяться на 50 см^{-1} и даже

Таблица 20

Положение максимумов (в см^{-1}).
Соли металлов

Группировка	Валентные и деформационные колебания			
NO_2 (нитриты) . .	820	4220	1320	—
CO_3 (карбонаты) . .	700	870	1060*	1500
NO_3 (нитраты) . .	650	820	1050*	1400
ClO_3 (хлораты) . .	434(479*)	624(610*)	950(930*)	994(982*)
BrO_3 (броматы) . .	344(356*)	434(421*)	800(806*)	820(836*)
IO_3 (иодаты) . . .	322(330*)	357(390*)	780	793(826*)
SO_4 (сульфаты) . .	451*	613	981*	1080
CrO_4 (хроматы) . .	483*	508*	855*	880
ClO_4 (перхлораты)	462*	628*	935*	1080
PO_4 (ортофосфаты)	363*	550	980*	1000

* Числа, полученные из изучения спектров комбинационного рассеяния.

более в ту или другую сторону от указанных величин в зависимости от рассматриваемого катиона.

Необходимо отметить, что *цвет* вещества, т. е. его свойства в отношении пропускания или отражения видимого излучения, совершенно не позволяет судить заранее о его свойствах в инфракрасной области спектра. Мы уже видели конкретные примеры этого в случае фотографии. Два следующих примера кажутся нам характерными в этом отношении. Вода, например, представляет собой, как это показано на рис. 148, полученном при слабой дисперсии, одно из веществ, обладающих наиболее сильным поглощением в инфракрасной области. С другой стороны, два типа слюды — белого мусковита и черного биотита — имеют приблизительно одинаковое пропускание в инфракрасной области (рис. 149). Черные стекла, совершенно непрозрачные в видимой области, не обладают в области $2\text{—}3\text{ м}$ пропусканием, отличным от пропускания белых стекол той же толщины и того же химического состава, за исключением красителя.

Существование характеристических полос различных функциональных групп позволяет воспользоваться для классификации спектров специальными перфорированными картами.

В этих картах имеется, например, ряд равноотстоящих друг от друга отверстий, расположенных вдоль четырех сторон на расстоянии 1—2 см от края. Отверстия представляют собой, например, шкалу волновых чисел (можно, конечно, оставить одну или две стороны для других физических констант — температуры кипения, плотности и т. п.). Для каждой полосы поглощения

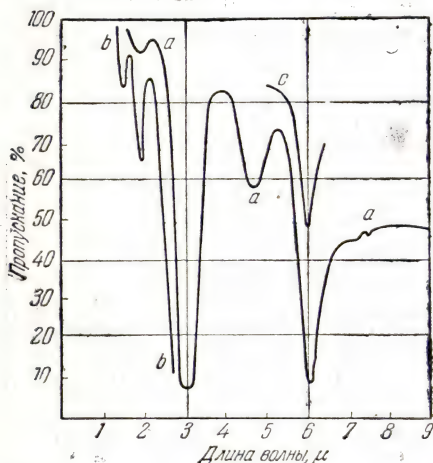


Рис. 148. Пропускание жидкой воды.

Кривая *a* — толщина слоя 0,01 мм; *b* — 0,05 мм; *c* — 0,001 мм [94].

(или отражения) спектра прорезают край карты, удаляя картон до отверстия, представляющего положение полосы. Если требуется найти все спектры, обладающие определенной характеристикой (например одной полосой поглощения), все карты складывают вместе, не классифицируя их, и продевают металлический стержень в отверстие, соответствующее этой характеристике. Если карты поставить вертикально или встряхнуть их, из общей массы выпадут искомые карты, так как только они имеют вырез в месте, отмечающем выбранное свойство.

Причины успеха применения инфракрасного спектра

в химическом анализе. О происхождении инфракрасных полосы будем подробно говорить ниже в связи с изучением структуры молекул.

1. *Инфракрасный спектр есть, прежде всего, молекулярный спектр.* Он отражает малейшие изменения в структуре молекул. Вот почему этот метод представляется столь мощным и интересным для идентификации соединений, различающихся между собой только разным расположением атомов (разветвленные и неразветвленные изомеры, изомеры с различным положением замещающих групп в циклических соединениях, стереоизомеры), для доказательства гомологичности близких соединений или для выявления полимеров.

2. *Количество полос поглощения (или отражения), которыми обладают все органические соединения в трех агрегатных состояниях — твердом, жидком, газообразном — в области между видимым спектром и длинами волн порядка 20 μ , может*

достигать нескольких десятков. У некоторых из этих полос при условии достаточной дисперсии и соблюдении надлежащих экспериментальных условий может быть выявлена тонкая структура. В случае неорганических соединений максимумы поглощения или отражения обычно менее многочисленны, но в целом они так же характерны. Это обилие инфракрасных полос поглощения позволяет осуществлять анализ гораздо более надежно, чем при

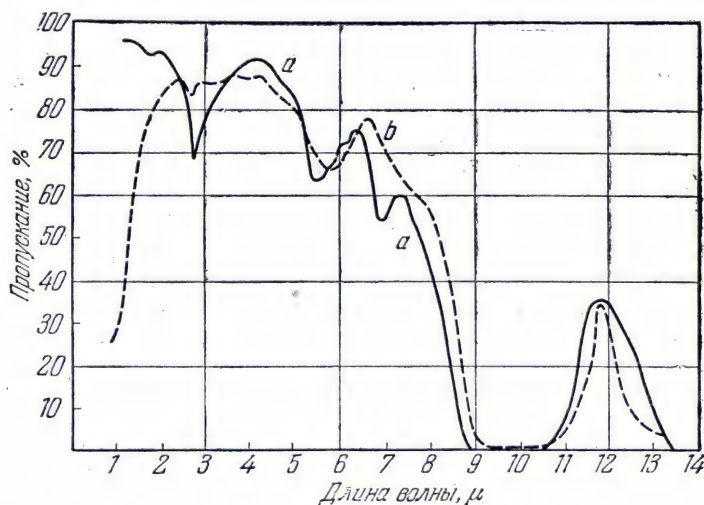


Рис. 149. Пропускание двух видов слюды мусковита (кривая a) и биотита (кривая b), толщина слоя 0,02—0,04 мм [94].

использовании других областей спектра. Так, в ультрафиолетовой области множество органических соединений имеет очень небольшое число полос поглощения, а многие вещества обладают только одной или двумя полосами; кроме того, достаточно часто наблюдается только непрерывное поглощение.

3. Метод инфракрасных спектров поглощения применим даже в тех случаях, когда располагают лишь очень малым количеством вещества. В области длин волн, превышающих 2,5 μ , для получения полного спектра поглощения обычно в случае жидкостей и твердых тел бывает достаточно толщины слоя исследуемого вещества — как органического, так и неорганического — от нескольких микрон до нескольких десятых миллиметра, а в случае газов — слоя толщиной в несколько сантиметров (при нормальных условиях давления и температуры). Таким образом, для применения инфракрасного метода достаточно долей миллиграмма твердого вещества или нескольких кубических миллиметров жидкости. При исследовании очень редких и ценных веществ

практически не происходит заметных потерь и создается возможность отбирать в ходе синтеза или перегонки настолько малые пробы, что они не влияют ощутимо на количество вещества в опыте.

4. *Исследование веществ на основе их инфракрасных спектров осуществляется в их естественном состоянии.* В случае жидкостей и газов непосредственные измерения не представляют никакой трудности. Даже твердые вещества, как показано сравнительно недавними работами, можно исследовать просто в измельченном состоянии, не прибегая к растворителям или к плавлению этих веществ, тогда как в других областях спектра невозможность получения образцов достаточной величины часто препятствует проведению исследования. Благодаря этому не приходится опасаться каких-либо изменений, связанных с повышением температуры при перегонке или с добавлением реактивов и т. п., другими словами, исследуемое соединение не подвергается, никакому физическому или химическому воздействию. До сих пор еще нигде не отмечалось, чтобы воздействие инфракрасного излучения за время измерения вызывало какой-либо фотохимический эффект. В случае многих нестойких веществ не приходится опасаться разложения, изомеризации или других изменений, как это подчас бывает при облучении ультрафиолетовыми лучами и при исследовании комбинационного рассеяния света.

Сравнение инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния. Как уже указывалось, спектр комбинационного рассеяния также представляет собой молекулярный спектр, но, как будет показано дальше, не все внутримолекулярные колебания приводят одновременно во всех случаях к появлению линий комбинационного рассеяния и инфракрасных линий. Законы, определяющие оба эти явления, различны. Если ограничиться лишь одним из них, то в общем случае удается получить только неполные молекулярные колебательно-вращательные спектры.

Фотопластинка, применяемая при изучении спектров комбинационного рассеяния, является наиболее распространенным средством и для детектирования инфракрасного излучения. Важным ее преимуществом является способность аккумулировать действие излучения. Применение фотоэлементов и фотоэлектронных умножителей позволяет значительно усилить образующиеся токи. Однако при этом теряется возможность компенсировать малую интенсивность излучения увеличением продолжительности экспозиции. При исследованиях спектров комбинационного рассеяния сразу получают всю гамму колебательных частот, тогда как при исследовании спектров поглощения или отражения приходилось бы последовательно пользоваться несколькими спектрометрами. Кроме того, вследствие технических трудностей низкие частоты, как правило, не могут быть изучены при помощи абсорбционных методов. С другой стороны, получение спектров комбинацион-

ного рассеяния твердых веществ или газов наталкивается на трудности, не имеющие места при изучении абсорбции в инфракрасной области, а флуоресценция жидкостей препятствует их исследованию методом комбинационного рассеяния и делает необходимым изучение их методом поглощения. Количества веществ, необходимые для получения спектров комбинационного рассеяния, лишь в редких случаях могут быть меньше 1 мг в отличие от положения, существующего в инфракрасной спектроскопии. При применении тепловых приемников (а также, хотя и с большим трудом, и фотоэлементов) можно измерять непосредственно интенсивность инфракрасных полос, что всегда затруднительно, а иногда и вовсе невозможно осуществить при изучении комбинационного рассеяния фотографическим методом. Даже при применении весьма светосильных спектрографов для получения спектра комбинационного рассеяния обычно требуется значительно большая затрата времени, чем те несколько минут или десятков минут, которые необходимы для промера инфракрасного спектра. Кроме того, эти снимки необходимо далее расшифровывать при помощи микрофотометра, в то время как при изучении инфракрасных спектров результаты получаются непосредственно. При применении электронных умножителей спектры комбинационного рассеяния получают также непосредственно, но и в этом случае остаются трудности предварительной калибровки излучения в абсолютных интенсивностях.

Условия получения инфракрасных спектров, пригодных для химического анализа. Если инфракрасные спектры обладают указанными замечательными свойствами, то почему они не используются более широко для химического анализа? Это объясняется чисто техническими причинами; до сравнительно недавнего времени конструктивные разработки различных приборов (приемников, спектрометров и т. д.) отсутствовали, и исследователям приходилось создавать их собственными силами. Но, что важнее, иногда считали, что область больших длин волн не может представлять практического интереса для химического анализа. Эти предположения, базировавшиеся на недостатках применявшейся ранее экспериментальной техники, оказались необоснованными.

1. Для установления присутствия или отсутствия определенной химической функциональной группы предпочтительно работать в области длин волн короче 8 μ . Обнаружить весьма малые различия в строении близких по химической природе соединений удобнее, если пользоваться волнами в области 8—15 μ (или иногда даже 15—20 μ). Как уже указывалось, по мере удаления от видимой области энергия источника постепенно уменьшается и, следовательно, выбор области спектра определяется в первую очередь имеющимися средствами обнаружения излучения. Кроме того, по мере приближения к видимой области спектра необходимо

последовательно увеличивать толщину слоя исследуемого вещества. Таким образом, количество имеющегося для анализа вещества определенным образом влияет на выбор области спектра для исследования.

2. Для решения определенной задачи *обычно нет необходимости исследовать широкую область спектра*. Например, интересные результаты удается получить, ограничиваясь областью длин волн $0,9-1,2 \mu$ или $1,2-2,5 \mu$ или $3-3,5 \mu$ и т. д. Для обнаружения примесей или количественного определения компонент в смеси обычно ограничиваются измерением поглощения лишь для ряда длин волн, выбранных соответствующим образом. В новых конструкциях спектрофотометров для инфракрасной области эти длины волн выделяют автоматически при помощи ряда упоров, смонтированных на спектрометре. *Необходимо лишь, чтобы выбранная область спектра была предварительно исследована прибором с соответствующей дисперсией, возрастающей по мере приближения к видимой области спектра*.

Первое из указанных выше условий позволяет сделать до известной степени произвольный выбор по усмотрению исследователя, тогда как последний вывод, основанный на многочисленных экспериментальных данных, полученных, в частности, в Сорбонне, накладывает ряд строгих ограничений. В близкой инфракрасной области по теоретическим причинам, которые будут рассмотрены дальше, сосредоточено большое число полос поглощения (или отражения). Если дисперсия прибора недостаточна, то измеренные максимумы в действительности представляют собой наложение нескольких полос. Поэтому вывод каких-либо заключений становится невозможным или эти заключения будут ошибочными. В качестве общего правила можно принять, что *дисперсия прибора должна обеспечивать во всей инфракрасной области одинаковую точность, если относить последнюю не к длинам излучаемых волн, а к их частотам (или волновым числам)*.

Таким образом, характер изучаемой проблемы и чувствительность приемника излучения позволяют выбрать оптимальную область спектра, наиболее пригодную для данного случая. После этого уже нельзя произвольно выбирать дисперсию спектрометра. Этот вывод является одним из наиболее важных, полученных за последние годы.

§ 21. Инфракрасные спектры поглощения

Получение инфракрасных спектров поглощения. Исследуемое вещество помещают перед входной щелью спектрографа (например, одного из типов, описанных в гл. 3) и определяют визуально, или лучше при помощи регистрирующего устройства, распределение энергии в спектре. После удаления поглощающего веще-

ства повторяют те же измерения для определения интенсивности самого источника (см. стр. 229). Можно также в каждой точке изучаемого спектра измерять поступающую от источника энергию при наличии или в отсутствие поглощающей среды. Выше указывалось, что существуют спектральные приборы (спектрофотометры), в которых регистрация спектров производится непосредственно в величинах пропускания, выраженных в абсолютных значениях. Так или иначе, для каждой длины волны λ мы определяем таким образом элементы, необходимые для определения пропускания T вещества при толщине слоя l : коэффициент поглощения μ или коэффициент молекулярного поглощения ϵ или коэффициент экстинкции κ . Три последних показателя не зависят от толщины поглощающего слоя исследуемого вещества. Названные величины определяются формулами

$$T = \frac{J_1}{J_0} \quad \text{или} \quad T (\%) = 100 \frac{J_1}{J_0},$$

$$J_1 = J_0 e^{-\mu l},$$

$$J_1 = J_0 \cdot 10^{-\epsilon c l},$$

$$J_1 = J_0 e^{-4\pi n \kappa \frac{l}{\lambda}},$$

где c — концентрация (г-мол/л); J_0 и J_1 — интенсивность излучения до и после прохождения луча через поглощающую среду; l — толщина слоя (в см в произведении $\epsilon c l$ или в соответствующих единицах для других формул); n — показатель преломления исследуемого вещества при длине волны λ .

(Приведенные формулы становятся недействительными при наличии межмолекулярного взаимодействия.)

Для жидких или газообразных веществ при нормальных условиях легко изготовить кювету необходимых размеров, снабженную окошками, не задерживающими изучаемого излучения. Для жидкостей при работе в области, достаточно отдаленной от видимой области спектра, кювета поглощения имеет вид двух пластинок (обычно из стекла, кварца, шпата, каменной соли, сильвина, реже — из слюды, нитроцеллюлозы, хлористого серебра и т. д., в зависимости от исследуемой области спектра), разделенных прокладкой из оловянной, свинцовой или алюминиевой фольги толщиной в несколько десятых или сотых долей миллиметра, в которой вырезано отверстие для помещения небольшого количества жидкости. При работах с газами абсорбционная трубка, имеющая иногда длину не более 1 см (или даже меньше), должна быть закрыта с обоих концов соответствующими пластинками.

Для герметизации кюветы применяют пчелиный воск, парафин, глифталевый лак, апиэзон, цемент «Дюко» и т. д. Очень удобно

также для этой цели применять амальгаму свинца. При сборке кюветы берут свинцовую фольгу требуемых размеров и ее края обрабатывают небольшим количеством ртути, что приводит к образованию амальгамы. Необходимо лишь предварительно проверить эту замазку на растворимость в исследуемом веществе; если она будет растворяться, то нельзя допускать контакта между ними. Метод работы можно считать правильным, если спектр, полученный при помощи кюветы немедленно после ее сборки, не обнаруживает изменений спустя длительное время (несколько часов). Когда исследуются мало летучие вещества, многие исследователи предпочитают не пользоваться замазками, а создавать уплотнение путем достаточного сдавливания пластин, образующих стенки кюветы. Многочисленными авторами, начиная с 1940 г., описаны различные модели кювет, позволяющие исследовать спектры летучих веществ при переменной толщине слоя в условиях низких и высоких температур и т. д.

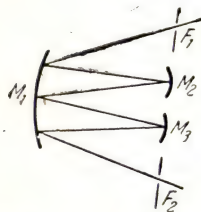


Рис. 150. Устройство для получения длинного пути поглощения в трубке ограниченной длины [113].

Некоторые исследователи предпочитают после каждого определения производить разборку кюветы для ее очистки, полировки пластинок и т. д. Другие отдают предпочтение запаянным неразборным кюветам. Такие кюветы обладают важным преимуществом, так как сохраняют приблизительно постоянные размеры (что весьма трудно осуществимо в разборных кюветах). Однако в этом случае возникают трудности, связанные с заполнением и надлежащей очисткой кювет. Обычно запаянные кюветы имеют два отверстия, одно для введения жидкости и второе для откачки воздуха. Для заполнения кюветы весьма удобно пользоваться медицинским шприцем. Введение в кювету очень вязких жидкостей можно облегчить, присоединяя одно из отверстий кюветы к вакуумному насосу.

Для газа, обладающего в исследуемой области весьма слабым поглощением, можно увеличить длину пути в кювете в требуемое число раз при помощи зеркал, что позволяет использовать сравнительно короткую трубку. Одно из таких устройств (рис. 150), оказавшееся особенно удобным, состоит из трех вогнутых зеркал с одинаковым фокусным расстоянием. Излучение, входящее через щель F_1 , выходит через щель F_2 после многократного последовательного отражения от трех зеркал, в соответствии с относительным положением или наклоном зеркал M_2 и M_3 . В Йеркской обсерватории Герцберг использовал для этой цели трубу длиной 25 м, по которой луч проходил 144 раза; давление газа может быть доведено до 10 ат; диаметр трубы достигает 50 см и больше. При помощи такого устройства оказалось возможным опреде-

лить поглощение газа, образующего атмосферу планет, в близкой инфракрасной и даже в видимой области.

При исследовании спектров твердых веществ проблема значительно осложняется, так как редко удается вырезать пластинки достаточных размеров. Если исследуемое твердое вещество растворимо в удобных для работы растворителях, то задача сводится

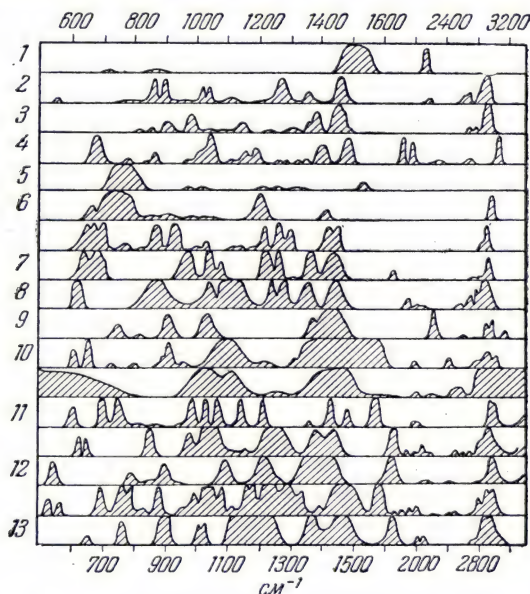


Рис. 151. Поглощение различных растворителей [114].

1—сероуглерод; 2—циклогексан; 3—метилциклопентан; 4—бензол; 5—четырёххлористый углерод; 6—хлороформ; 7—хлорэтилен; 8—диоксан; 9—ацетонитрил; 10—нитрометан; 11—пиридин; 12—ацетон; 13—метилформиат.

к последовательному изучению поглощения двух жидкостей — раствора и чистого растворителя. На рис. 151 показаны спектры поглощения наиболее распространенных органических растворителей. Можно видеть, что, за исключением четыреххлористого углерода и сероуглерода, почти все они могут быть использованы, при работе в различных областях спектра. Как ни удивительно, несмотря на значительное поглощение, вода также может служить в качестве растворителя, правда, только при исследовании весьма растворимых солей, т. е. когда работу можно проводить на высококонцентрированных растворах. За пределами собственных полос вода утрачивает тогда общее поглощение, которое делает ее применение, как правило, невозможным.

Если исследуемые вещества плавятся без разложения при температурах ниже $150\text{--}200^\circ$, то их можно исследовать в расплавленном состоянии или, проще, в виде тонкого слоя, получаемого охлаждением расплавленного вещества. Очень тонкий слой вещества можно также получить путем испарения летучего растворителя. (Этот метод особенно важен для изучения гигроскопических соединений, когда выбор растворителя, отличающегося от воды, позволяет одновременно произвести сушку исследуемого вещества.)

Наконец, наиболее труден и в то же время наиболее интересен случай, когда исследуемые вещества нерастворимы в обычных растворителях, а плавление их происходит или с разложением или при слишком высокой температуре, не допускающей образования тонкого слоя, например между двумя пластинками каменной соли; иногда исследование необходимо проводить в строго стандартизованных условиях, чтобы устранить опасность каких-либо превращений изучаемого вещества, всегда возможных при растворении. Все эти требования могут быть удовлетворены, когда в инфракрасной области исследуется вещество в виде твердого слоя толщиной в несколько микронов, полученное сжиманием тонко измельченного и просеянного материала между двумя прозрачными пластинками. Можно также нанести на прозрачную в исследуемой области спектра пластинку весьма тонкий слой парафина в качестве клеящей прослойки, в которую пальцем вдавливают тонкий порошок для получения слоя требуемой толщины. Для дальней инфракрасной области (более $20\text{ }\mu$), как показал Пароди в 1937 г., необходим слой парафина толщиной около 1 мм, чтобы он, являясь носителем для порошка, одновременно выполнял функции экрана, задерживающего побочные излучения, относящиеся как к видимой области, так и к более коротким волнам (менее $20\text{ }\mu$). Дополнительное преимущество этого метода заключается в том, что при нем не нарушается полировка пластинок под действием втирания порошка и можно легко увеличить или уменьшить толщину слоя исследуемого вещества.

При исследовании некоторых нестойких соединений, измельчение которых может вызвать их разложение или изменение структуры, стремятся непосредственно получить достаточно тонкий порошок. В подобных случаях оказывается необходимым несколькими предварительными опытами установить возможность получения достаточно тонких слоев, обладающих одновременно и достаточной однородностью.

Даже если получаемые препараты вызывают рассеяние в видимой области до степеней, исключающей возможность видеть через них близкие предметы, то оказывается, что для инфракрасных лучей с достаточно большими длинами волн (более 3 или $6\text{ }\mu$) явление рассеяния, если не подавляется полностью, то в значи-

тельной степени ослабляется. Если мелкие кристаллы твердого слоя имеют размеры, приближающиеся к длине волны, то инфракрасное излучение в большей степени рассеивается, чем поглощается.

Окраска кристаллов не мешает исследованию их в инфракрасной области. Этот метод был с успехом применен при исследовании многих сотен веществ, что позволяет считать его универсальным. Почти всегда получаемый спектр столь же пригоден для изучения, как и спектр жидкости. Необходимо лишь помнить, что интенсивности различных полос в этом случае уже не могут быть определены в абсолютных величинах, а дают лишь относительные значения, так как во всех случаях необходимо дополнительно точно определить потери, вызываемые рассеянием. Примеры применения метода порошка показаны на рис. 195 (стр. 319), где полосы выражены достаточно резко, или на рис. 196 и 197; результаты обнаруживают хорошее совпадение.

Следует отметить также возможность применения взвесей исследуемого порошка в какой-либо жидкости. Порошок предварительно просеивают или готовят из него более или менее густую пасту. Для этого можно применять смесь высокомолекулярных углеводов нормального строения, за исключением, разумеется, областей спектра, где имеются сильно поглощаемые полосы СН. Кроме того, как показали Девор и Пфунд [115], необходимо обращать внимание на «минимумы Ми», которые не характеризуют полосы поглощения вещества, а обусловлены рассеянием излучения на частицах диэлектрика. На рис. 152 показаны инфракрасные спектры, полученные на взвешях сернистого цинка в воздухе и в различных жидкостях. Положение минимума зависит от показателей преломления порошкообразного вещества и жидкости. Изображая графически значения показателя преломления окружающей среды как функцию

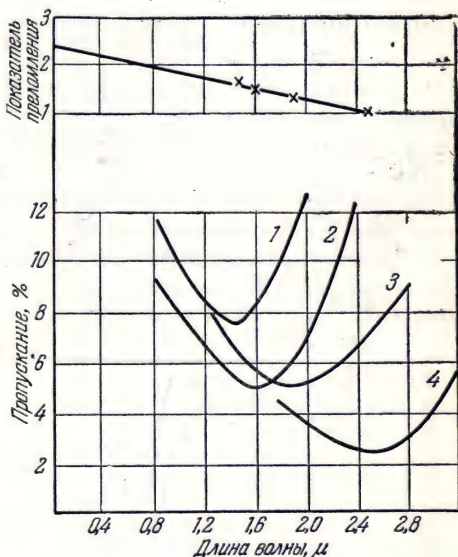


Рис. 152. Минимум пропускания, обусловленный рассеянием сернистого цинка в порошке, суспендированного в различных средах [115].

1— α -хлорнафталин; 2—бензол; 3—метилловый спирт; 4—воздух.

положения минимума, получают прямую, показанную в верхней части рисунка; отсюда экстраполяцией можно найти величину показателя преломления среды. Это явление наблюдается лишь при достаточной однородности размеров частиц, причем положение минимума зависит главным образом от их диаметра. К появлению псевдополос поглощения может привести также явление, используемое в спектрах Христиансена (см. стр. 178).

ПРИМЕНЕНИЕ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В рамках краткого обзора можно дать лишь беглое представление о некоторых применениях инфракрасных спектров в химическом анализе. С точки зрения практического применения многочисленные проблемы, изучаемые при помощи инфракрасных спектров поглощения, можно разделить на следующие группы.

1. *Идентификация функциональных химических групп, содержащихся в молекуле, с полным различием гомологов или изомеров.*

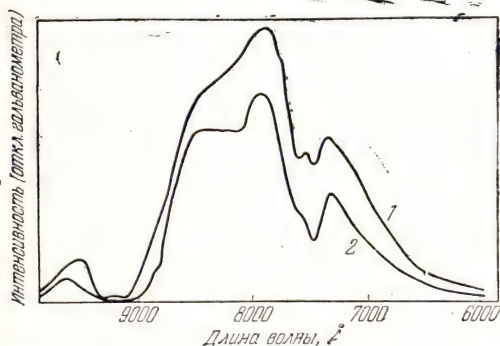


Рис. 153. Пропускание двух изомеров октана при толщине слоя 25 см [118].

1—*n*-октан; 2—3-метилпентан.

Дальше будут приведены примеры различных видов изомерии (изомерия положения, изомерия углеродного скелета, стереоизомерия и т. д.).

2. *Исследование смесей.*

А. При помощи спектрально разложенного излучения: обнаружение примесей и производственный контроль, определение компонент автомобильных и авиационных горючих, применение к анализу масел, изучение аутомории и продуктов полимеризации и т. д.

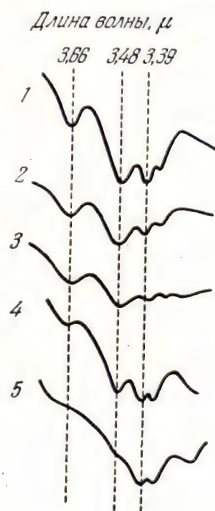


Рис. 154. Пропускание ряда насыщенных алифатических углеводородов при толщине слоя 0,1 мм (по Леконту).

1—*n*-гексан; 2—*n*-октан; 3—гексадекан; 4—3-метилпентан; 5—2,2,4-триметилпентан.

Б. Без спектрального разложения. Мы рассмотрим в первую очередь результаты, получаемые для чистых или химически индивидуальных веществ, причем во всех случаях мы будем приводить многочисленные рисунки, которые значительно более наглядны, чем многословные объяснения. Кроме того, будут широко использованы графики, в которых по оси абсцисс будет отмечаться положение полос в шкале частот,

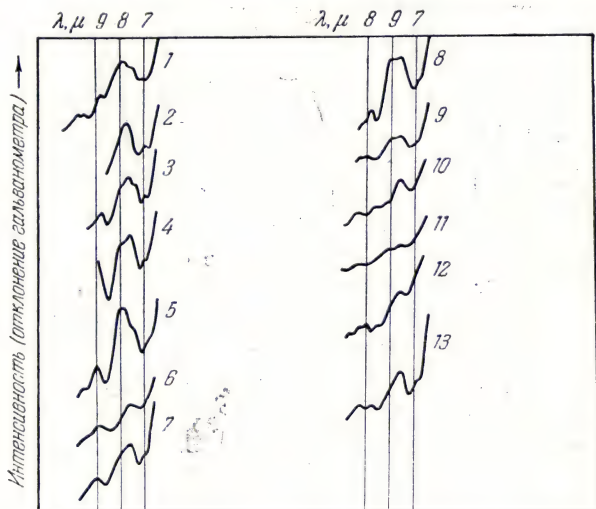


Рис. 155. Пропускание изомерных октанов при толщине слоя 0,1 мм [120].

1—н-октан; 2—2-метилгептан; 3—3-метилгептан; 4—4-метилгептан; 5—2,2-диметилгексан; 6—2,2-диметилгексан; 7—3,3-диметилгексан; 8—3,4-диметилгексан; 9—2,3,4-триметилпентан; 10—2,2,3-триметилпентан; 11—2,3,3-триметилпентан; 12—2,2,4-триметилпентан; 13—2,2,3-тетраметилбутан.

длин волн или волновых чисел, а интенсивности приближенно оцениваются по высоте штрихов (рис. 160, 161, 171, 179 и т. д.).

В настоящее время изучены спектры поглощения многих сотен органических и неорганических соединений. Хотя это число весьма мало по сравнению с общим числом известных химических соединений, не возникает никаких сомнений в универсальной применимости рассматриваемых методов определения [116, 117].

Алифатические насыщенные углеводороды. В ультрафиолетовой области, доступной исследованию при помощи кварцевого спектрографа, эти углеводороды в чистом состоянии не дают полос поглощения. Напротив, как в ближней, так и в более далекой инфракрасной области в спектрах этих углеводородов обнаружи-

ваются многочисленные полосы поглощения. При рациональном выборе условий могут быть получены интересные результаты во всех областях инфракрасного спектра (рис. 153—161).

В подписях к рисункам указана применявшаяся толщина слоя исследуемого вещества. Наиболее удобная для жидких углеводов в обычных условиях толщина слоя, составляющая в видимой

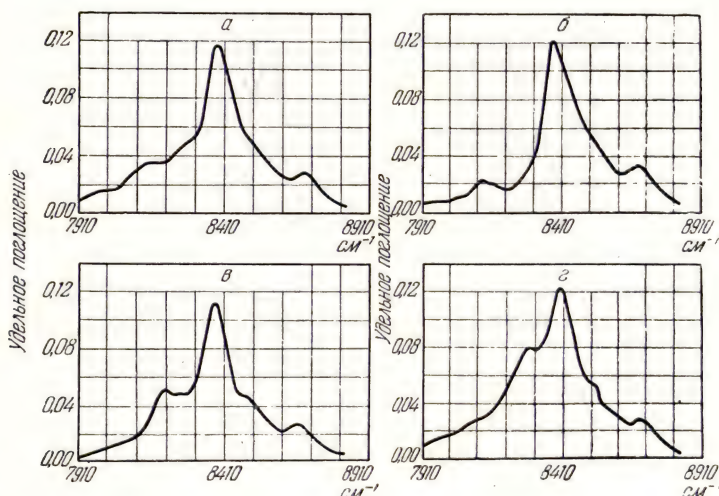


Рис. 156. Пропускание насыщенных изомерных углеводов C_7 [121].

а—2,3-диметилпентан; б—2,2,3-триметилбутан; в—2,4-диметилпентан; г—3-этилпентан.

области спектра несколько десятков сантиметров, снижается для области около $1\text{ }\mu$ до нескольких сантиметров, в области $2\text{ }\mu$ —до нескольких миллиметров и при больших длинах волн—до долей миллиметра. В зависимости от количества имеющегося вещества исследования проводят в совсем близкой инфракрасной области $0,76\text{--}0,9\text{ }\mu$ (рис. 153), в близкой инфракрасной области $0,9\text{--}1,2$ или $1,2\text{--}3\text{ }\mu$ (рис. 157), в более далекой инфракрасной области около $3,5\text{ }\mu$ (рис. 154), или в наиболее далекой инфракрасной области (рис. 155, 158, 159).

Для газообразных углеводов в зависимости от давления и области спектра толщина исследуемого слоя вещества изменяется от нескольких сантиметров до нескольких десятков сантиметров. Для твердых углеводов толщина изменяется от нескольких сотых до нескольких десятых долей миллиметра.

Инфракрасные спектры, несомненно, дают один из лучших методов идентификации углеводов. Это ясно из рис. 153—161.

Весьма характерна также таблица, приведенная на рис. 161, охватывающая 16 из 18 существующих изомерных октанов. Необходимо напомнить весьма важное практическое значение методов, позволяющих установить степень разветвленности углерод-

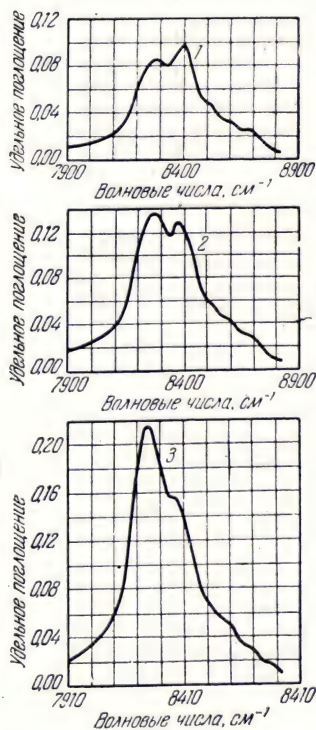


Рис. 157. Поглощение гомологических насыщенных алифатических углеводородов [121].

1 — *n*-пентан; 2 — *n*-октан;
3 — *n*-дуодекан.

ных цепей в углеводородах, так как способы приготовления не всегда приводят к ожидаемым результатам. Поведение углеводородов разветвленного строения в моторных топливах резко отличается от поведения углеводородов нормального строения.

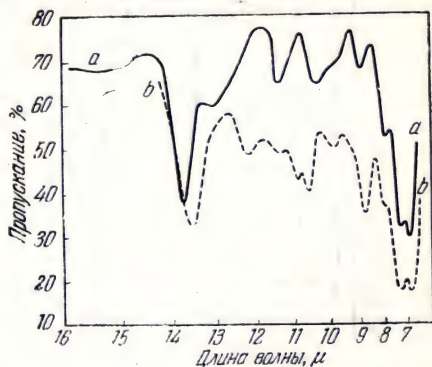


Рис. 158. Пропускание *n*-гексана (кривая *a*) и изогексана (кривая *b*) при толщине слоя 0,1 мм [122].

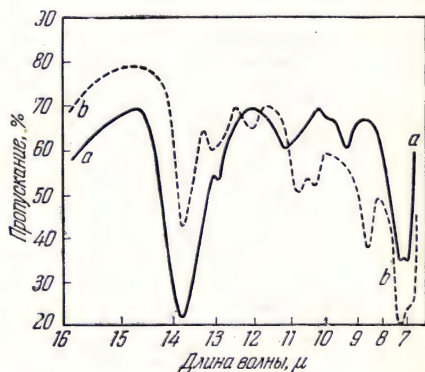


Рис. 159. Пропускание изомерных углеводородов C_{10} [122]:

n-декана (кривая *a*) и диизомила (кривая *b*) при толщине слоя 0,1 мм.

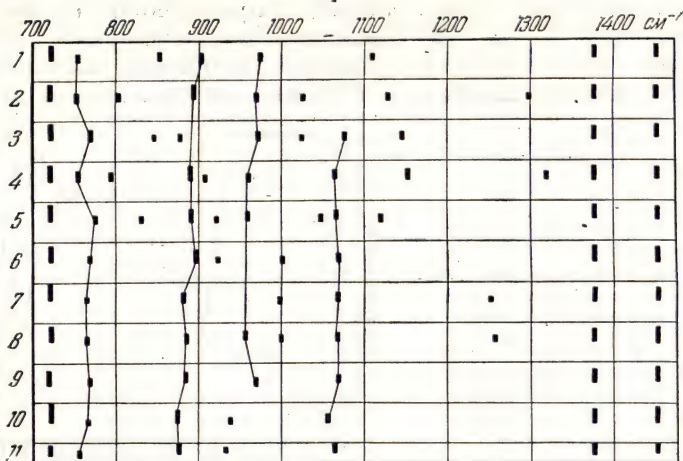


Рис. 160. Положение и интенсивность полос поглощения насыщенных углеводородов нормального строения [120].
 1—*n*-пентан; 2—*n*-гексан; 3—*n*-гептан; 4—*n*-октан; 5—*n*-нонан; 6—*n*-декан; 7—*n*-ундекан; 8—*n*-додекан; 9—*n*-тетрадекан; 10—*n*-гексадекан; 11—*n*-октодекан.

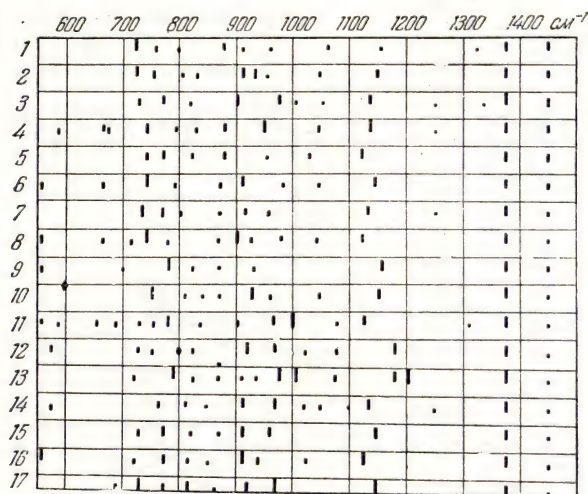


Рис. 161. Положение и интенсивность полос поглощения изомерных октанов [120].
 1—*n*-октан; 2—2-метилгептан; 3—3-метилгептан; 4—4-метилгептан; 5—3-этилгексан; 6—2,2-диметилгексан; 7—3,3-диметилгексан; 8—2,3-диметилгексан; 9—2,4-диметилгексан; 10—2,5-диметилгексан; 11—3,4-диметилгексан; 12—2,2,4-триметилпентан; 13—2,2,3-триметилпентан; 14—2,3,4-триметилпентан; 15—2,3,3-триметилпентан; 16—2-метил-3-этилпентан; 17—2, 2, 3, 3-тетраметилбутан

Нормальный гептан не допускает применения высоких степеней сжатия, в то время как изомерные гептаны разветвленного строения или, еще лучше, изооктаны (2,2,4-триметилпентан и его изомеры) обладают весьма высокими «октановыми числами».

Особое значение представляет изучение инфракрасных спектров изомерных и гомологических углеводородов для анализа топлив и масел.

Как видно из рис. 157, в спектре поглощения гомологического ряда углеводородов нормального строения в близкой инфракрасной области *обнаруживаются различия не только в положении максимумов, но и в их интенсивности*. Сводная таблица (рис. 160) выявляет замечательные закономерности; уже поверхностное ознакомление с ней обнаруживает различия между последовательными членами гомологического ряда, которые становятся еще более резко выраженными при рассмотрении самих спектров. Можно видеть, что спектр *n*-гептана отклоняется от закономерностей, установленных для других нормальных углеводородов; это привело исследователей к заключению, что исследовавшийся образец представлял собой смесь изомеров.

Несколько лет назад опубликован остроумный метод [123], позволяющий идентифицировать индивидуальные гомологи и определять число углеродных атомов в молекуле насыщенного алифатического углеводорода. Этот метод заключается в исследовании различий интенсивностей двух составляющих полосы 1,0393 μ , что осуществляется простым измерением высоты Δh на кривой записи спектра (рис. 162). Выражая эту величину как функцию числа атомов углерода в молекуле, для углеводородов нормального строения получают плавную кривую (рис. 162, б). Для изомеров разветвленного строения все точки отклоняются от этой кривой, и в этом случае можно пользоваться областью около 3,5 μ , в которой наблюдаются те же явления; относительные интенсивности спектральных полос 3,39 и 3,48 μ зависят, в первом приближении, от содержания группы CH_3 и CH_2 в молекуле (см. рис. 154).

Получение инфракрасных спектров поглощения насыщенных алифатических углеводородов не встречает каких-либо трудностей. Систематические исследования инфракрасных спектров проводились в различных странах. Многочисленные, но далеко не все результаты этих исследований опубликованы. Для жидких соединений ниже приводятся многочисленные рисунки. Для углеводородов, газообразных в нормальных условиях, интересные данные приведены на рис. 234 (стр. 355), где показаны кривые для нормального бутана и изобутана. Из твердых углеводородов, т. е. углеводородов выше гексадекана, нами были изучены гомологи, содержащие до 31 атома углерода в молекуле. Результаты,

полученные Кобленцом [124] для тетракозана, приведены на рис. 164.

Во всех случаях полосы поглощения выражены достаточно резко, независимо от агрегатного состояния вещества. Единственным исключением могут служить твердые углеводороды при исследовании в области, непосредственно примыкающей к види-

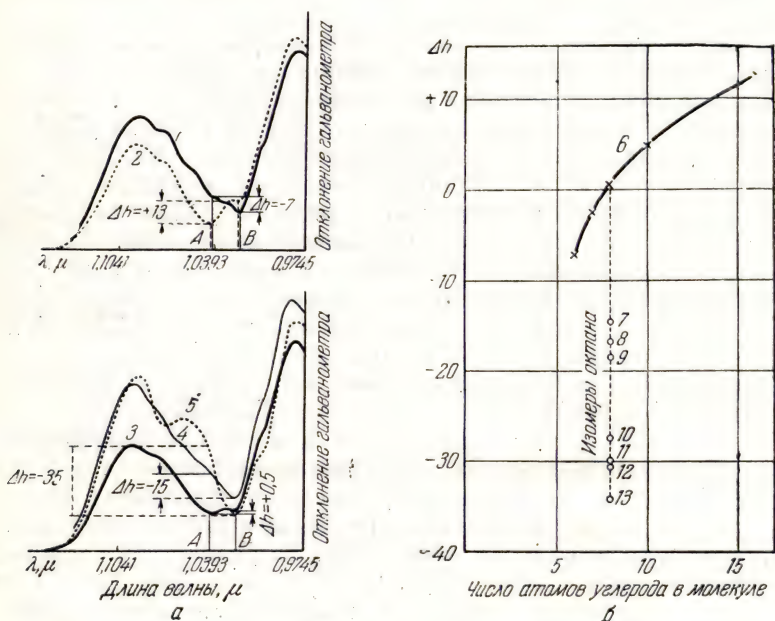


Рис. 162. Исследование гомологов насыщенных алифатических углеводородов по относительным интенсивностям двух полос в близкой инфракрасной области [123].

1 — *n*-гексан; 2 — *n*-гексадекан; 3 — *n*-октан; 4 — 3-метилпентан; 5 — 2,2,3-триметилпентан; 6 — гомологические углеводороды нормального строения; 7 — 3-метилпентан; 8 — 4-метилпентан; 9 — 3-этилпентан; 10 — 2,5-диметилпентан; 11 — изооктан; 12 — 2,3-метилэтилпентан; 13 — 2,2,3-триметилпентан.

мой области, где наблюдается рассеяние, полностью исключаящее возможность измерений.

Следует также отметить, что агрегатное состояние углеводорода оказывает сильное влияние на спектр его поглощения. Томпсон показал, например, что при переходе 3-этилтетракозана из твердого состояния в жидкое, число и положение полос спектра претерпевают значительные изменения.

Следует напомнить, что если дисперсия применяемого спектрометра в исследуемой области спектра не удовлетворяет указанным выше требованиям, то не удастся выявить все харак-

терные особенности спектра, необходимые для [анализа. На рис. 163 показаны весьма интересные закономерности] в спектрах последовательных членов гомологического ряда, однако он лишь с большим трудом обеспечивает возможность идентификации индивидуальных углеводородов рассматриваемого ряда.

Ароматические углеводороды. Для возможности идентификации ароматических углеводородов, в частности в жидких топливах, и приближенного количественного определения их содержания необходимо определить положение максимума погло-

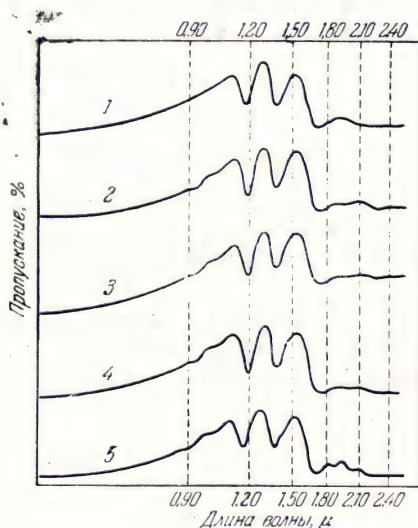


Рис. 163. Пропускание углеводородов при толщине слоя 11 мм [125].

1—пентан; 2—гексан; 3—гептан; 4—октан; 5—метилциклопентан.

щения для индивидуальных углеводородов. Этот показатель достаточно характерен для легкого обнаружения присутствия бензола, толуола, ксилолов и т. д. (рис. 165).

В этом случае применяемая толщина слоя исследуемого вещества изменяется, быстро уменьшаясь от нескольких десятков сантиметров для видимой области спектра до 0,1 или 0,2 мм в области около 3 м. Весьма интересен рис. 166, так как он показывает, что при высокой дисперсии число полос поглощения оказывается значительно большим, чем предполагалось ранее (две линии этого рисунка соответствуют двум различным значениям чувствительности усилителя, соединенного с фотоэлементом). Следует отметить, что в этом случае требовалась большая толщина слоя.

В двух таблицах приводятся спектры, с одной стороны, гомологов бензола, содержащих только одну замещенную боковую

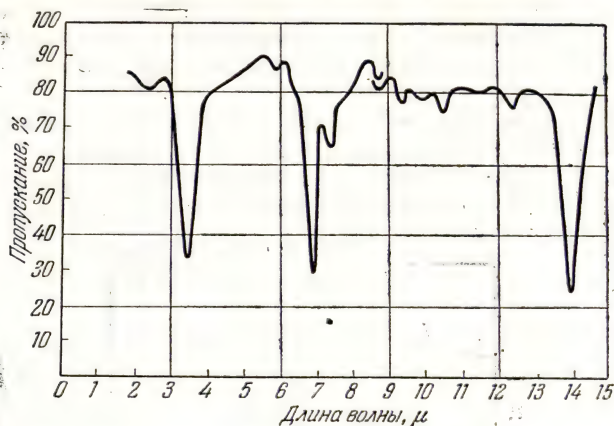


Рис. 164. Пропускание тетракозана в твердом состоянии при толщине слоя 0,03 мм [124].

цепь (спектры этих соединений обнаруживают значительные различия), и, с другой стороны, бензольных углеводородов, полученных замещением одного или нескольких атомов углерода

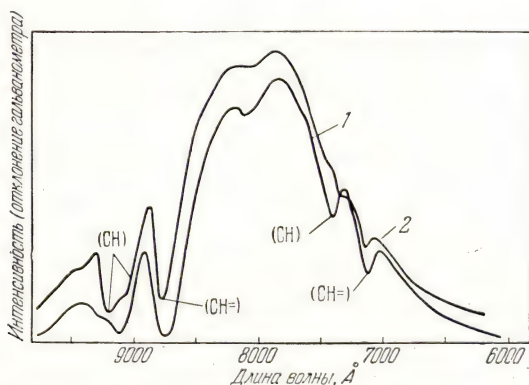


Рис. 165. Пропускание этилбензола и орто-ксилола при толщине слоя 20 см [119].

1— этилбензол; 2— орто-ксилол.

в ядре метильными группами или более длинными цепями (рис. 171). Можно видеть, что 1) углеводороды, различающиеся только по степени разветвленности цепи, удается легко иденти-

фицировать (например бутилбензол и изобутилбензол, рис. 169); 2) изомеры положения, например *орто*-, *мета*- и *пара*-ксилолы

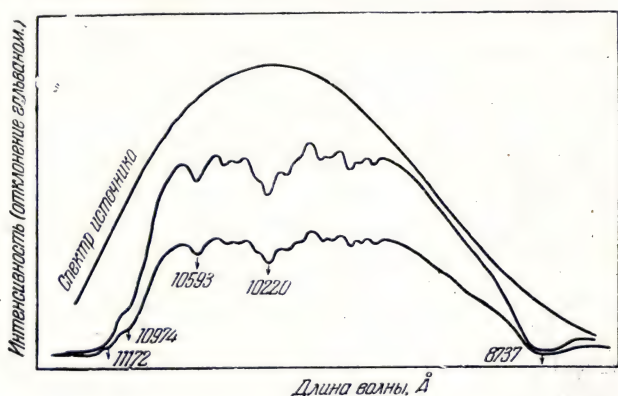


Рис. 166. Пропускание бензола при толщине слоя 70 см [126].

или триметилбензолы, имеют сильно различающиеся спектры (рис. 168 и 170); 3) если углеводороды, содержащие только одну

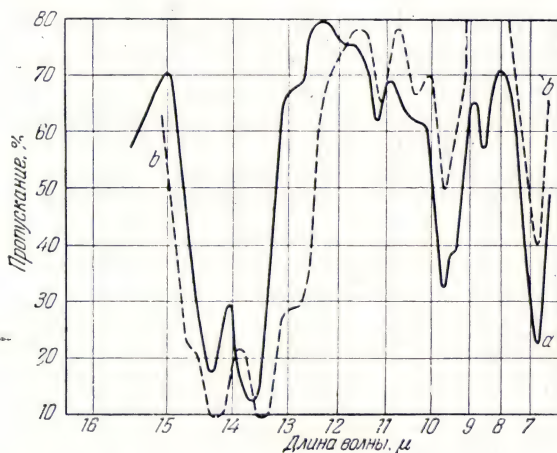


Рис. 167. Пропускание толуола при толщине слоя 0,05 мм (кривая *a*) и этилбензола при толщине слоя 0,1 мм (кривая *b*) [122].

замещающую углеродную цепь, являются изомерами углеводородов, замещенных при многочисленных атомах углерода

этилбензол и ксилолы), то получаемые спектры вообще не обнаруживают более какого-либо сходства.

Для идентификации изомеров положения целесообразно пользоваться особенно удобными областями спектра. Для двузамещенных производных в области около $710-830\text{ см}^{-1}$ при пере-

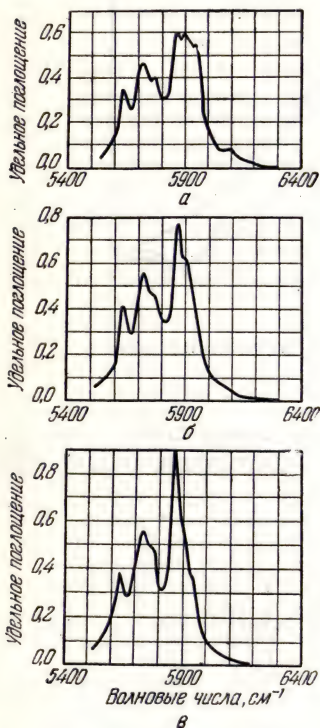


Рис. 168. Поглощение изомерных ароматических углеводородов [121].

а—гемиметилен; б—псевдокумол; в—мезитилен.

ходе от *орто*- через *мета*- к *пара*-замещенным (даже при неуглеводородных заместителях) наблюдается смещение полосы в сторону более высоких частот. Аналогичные результаты получены для таких соединений и в области $1140-1200\text{ см}^{-1}$. При трехзамещенных производных 1,2,3-(или 1,2,6-), 1,2,4-(или 1,3,4-или 1,2,5-) и 1,3,5-, независимо от того, идет ли речь об углеводородах или нет, наблюдается смещение характеристических полос в области между 770 и 850 см^{-1} . Для симметричных производных характеристические полосы соответствуют более высокому волновому числу, чем для асимметричных, для которых волновое число в свою очередь больше, чем для вицинальных.

Бюро стандартов США собрало спектры около 40 ароматических углеводородов, производных бензола до изомеров фенилэйкозана ($\text{C}_{26}\text{H}_{46}$), дополняющие работы, ранее проводившиеся во Франции. Еще до 1939 г. отмечалось значение области $15-20\mu$ для идентификации этих углеводородов.

Этиленовые углеводороды. Изомерия, вызываемая различиями формы углеродного скелета, дает для этого класса углеводородов такие же результаты, как и для насыщенных углеводородов. Были изучены возможности определения положения двойной связи, не всегда достигаемого при помощи только химических способов. Фактически при определении положений двойной связи химическими способами всегда существует возможность того, что при перегонке или химической обработке произойдут перегруппировки, в результате которых двойная связь окажется в ином положении, чем теоретически предполагалось.

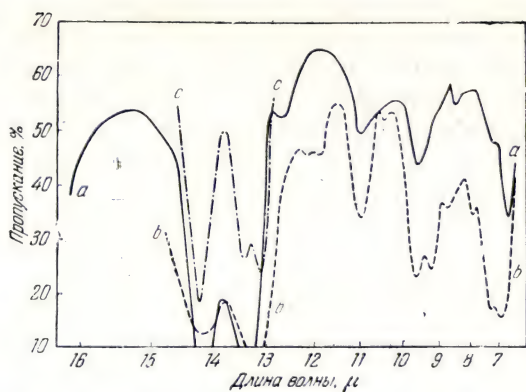


Рис. 169. Пропускание бутилбензолов при толщине слоя 0,1 мм (кривая *a*), изобутилбензола при толщине слоя 0,1 мм (кривая *b*) и 0,01 мм (кривая *c*) [122].

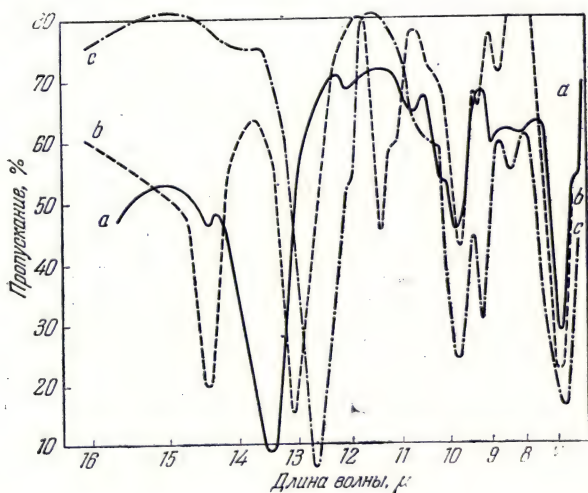
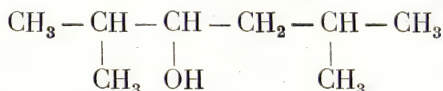


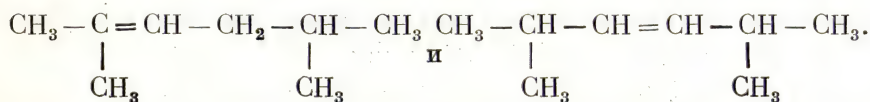
Рис. 170. Пропускание изомерных ксилолов: *орто*—при толщине слоя 0,05 мм (кривая *a*); *мета*—при толщине слоя 0,01 мм (кривая *b*); *пара*—при толщине слоя 0,05 мм (кривая *c*) [122].

Например, если воспользоваться для определения методом разрыва двойной связи, то могут оставаться все-таки сомнения в результате проведения этой операции, так как всегда существует опасность изменения природы углеродной цепи при реакции.

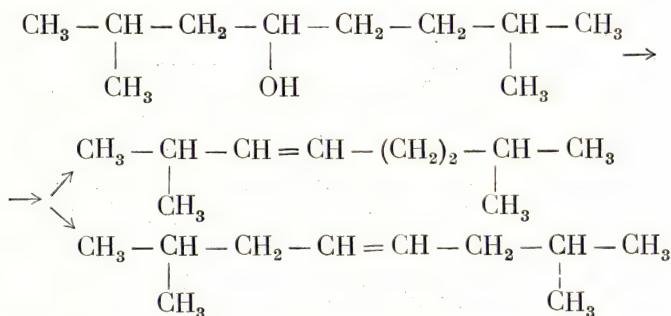
В соответствии с результатами работы, проведенной автором совместно с Тью, дегидратация спирта (2,5-диметилгексанол-3)



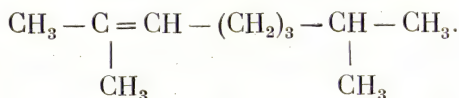
может давать два углеводорода



Инфракрасный спектр показывает, что первая формула представляет основную массу полученного продукта. При дегидратации 2,7-диметилоктанола-4 вместо двух ожидавшихся углеводородов



спектральный анализ обнаруживает существование другого углеводорода, образующегося в результате молекулярной перегруппировки



Только такой метод, как инфракрасная спектроскопия, позволяющий изучать молекулы точно в том состоянии, в котором они образуются или присутствуют, дает возможность получить ответ на столь трудные вопросы.

Двойная связь C=C обнаруживается линией с частотой около 1650 см^{-1} , которая не всегда присутствует в инфракрасных спек-

трах и которая может быть даже запрещена в случае молекул, имеющих центр симметрии (см. стр. 478). (Соответствующая линия комбинационного рассеяния во всех случаях чрезвычайно интенсивна.) Согласно нашим определениям, проводившимся на протяжении десятилетия, в более далекой инфракрасной области существуют две полосы, появление которых также связано с присутствием двойной связи; эти полосы находятся около 910 и 990 см^{-1} , если двойная связь занимает положение в конце цепи, или около 910 и 960 см^{-1} (рис. 177). Если мы имеем дело с углеводородом, содержащим третичный атом углерода, соединенный двойной связью (тип $\text{RR}'\text{C}=\text{CHR}''$), то максимум наблюдается при 850 и 890 см^{-1} . Изучая изменения положения и интенсивности другой полосы в области 720—760 см^{-1} , можно приблизительно определить длину неразветвленной и не содержащей двойной связи части цепи молекулы¹⁾.

Различить изомерные гексены 1,2- и 2,3- (рис. 173) и октены изостроения (рис. 174) удастся без труда. На рис. 172 и 175 показаны спектры последовательных членов гомологического ряда. В таблице на рис. 176 показаны результаты соответствующих насыщенных этиленовых и ацетиленовых углеводородов. В этом случае, как можно видеть, ненасыщенность также сказывается в полном изменении спектров. То же самое имеет место и для циклических соединений (циклогексен и циклогексан, рис. 178).

Стереизомеры, как *цис*- и *транс*-бутены-2, также дают спектры, позволяющие распознать их.

Исследования, проводившиеся в Сорбонне, были посвящены углеводородам, содержащим более шести атомов углерода в молекуле. Определения, произведенные Бюро стандартов США, охватывали, сверх того, многочисленные изомеры до цепей с восемью атомами углерода, а также некоторые диолефиновые углеводороды. Были изучены также гомологические ряды циклоолефинов—

¹⁾ Совместно с Р. Делаби мы уже давно установили возможность точного выяснения при помощи указанных выше критериев положения двойной или этиленовой связи в углеродной цепи и других, помимо углеводородов органических соединений, например нитрилов, спиртов, кислот и т. д.

Превосходным примером определения положения двойной связи в углеродной цепи может служить исследование двух изомеров окиси мезитила. В спектре более высококипящего изомера обнаружена интенсивная полоса вблизи 12,16 μ , что свидетельствует о структуре $\text{RR}'\text{C}=\text{CHR}''$; для низкокипящего изомера наличие максимума поглощения при 11,16 μ доказывает структуру $\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$. Более того, в первом случае сопряжение олефиновой двойной связи с карбонильной связью $\text{C}=\text{O}$ вызывает смещение соответствующей характеристической полосы к 6,14 μ , во втором же случае эта полоса остается в нормальном положении при 5,83 μ . Следовательно, более высококипящий изомер представляет собой 4-метилпентен-3-он-2, а второй—4-метилпентен-4-он-2 (Грей, Расмуссен и Тунингклифф, 1947 г.).

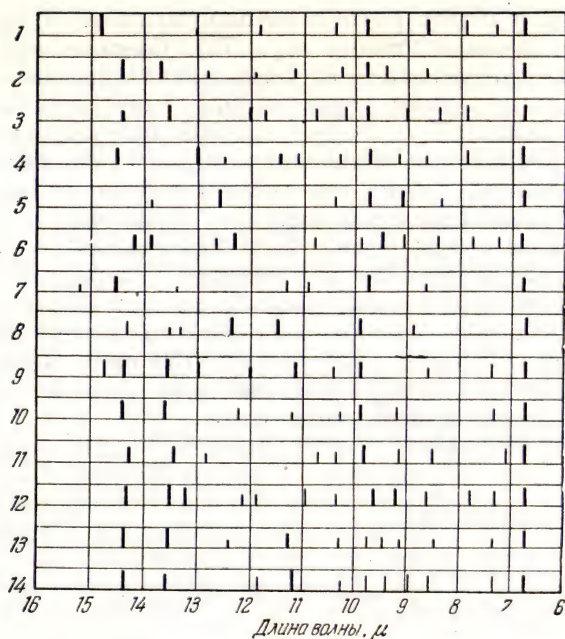


Рис. 171. Положение и интенсивность максимумов поглощения для ароматических углеводородов [122]:

1—бензол; 2—толуол; 3—орто-ксилол; 4—мета-ксилол; 5—пара-ксилол; 6—кумол; 7—мезитилен; 8—псевдокумол; 9—этилбензол; 10—пропилбензол; 11—бутилбензол; 12—изобутилбензол; 13—амилбензол; 14—изоамилбензол.

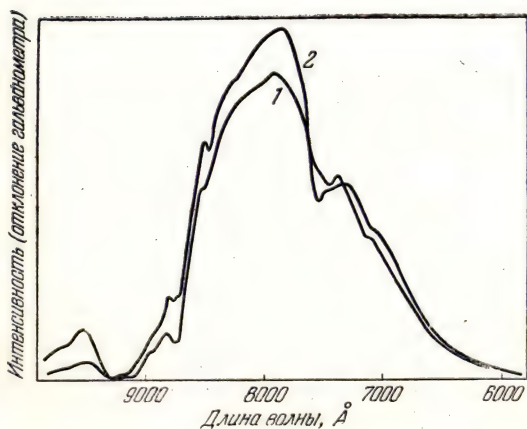


Рис. 172. Пропускание гексена-1,2 (кривая 1) и додецена-1,2 (кривая 2) при толщине слоя 25 см [118, 119].

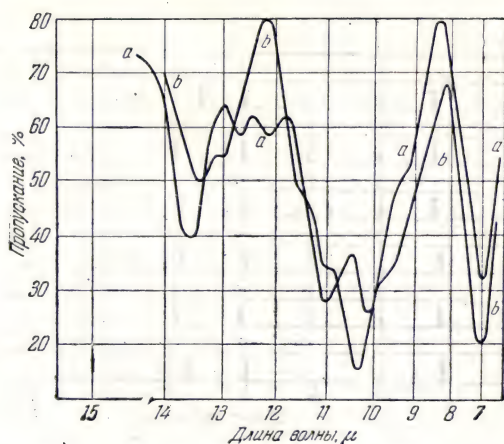


Рис. 173. Пропускание гексена-1,2 (кривая *a*) и гексена-2,3 (кривая *b*) при толщине слоя 0,1 мм.

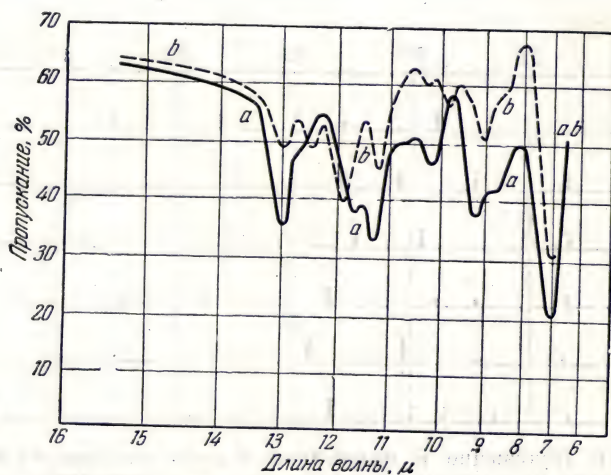


Рис. 174. Пропускание 2,5-диметил-гексена-2 при толщине слоя 0,1 мм (кривая *a*) и 2,4-диметил-гексена-4 при толщине слоя 0,01 мм (кривая *b*) [120].

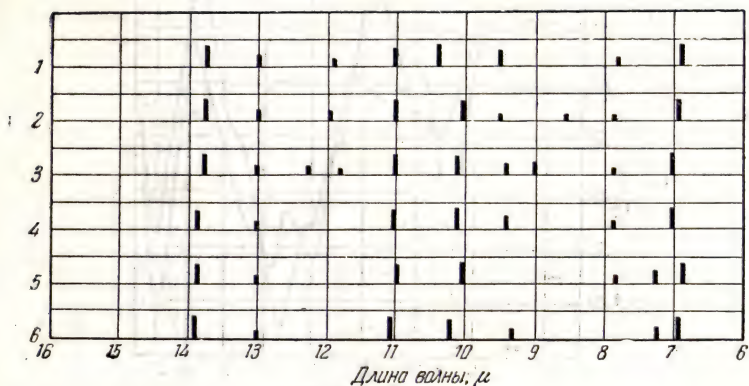


Рис. 175. Положение и интенсивности полос поглощения олефиновых углеводородов [120].
 1—октен-2,3; 2—нонен-1,2; 3—децен-1,2; 4—дуодецен-1,2; 5—тетрадецен-1,2; 6—гексадецен-1,2.

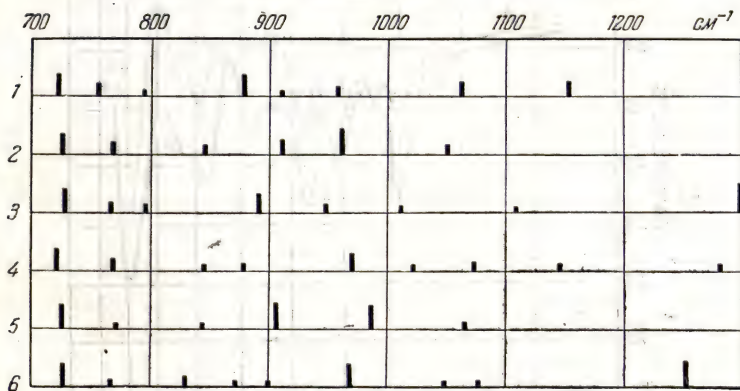


Рис. 176. Положение и интенсивности полос поглощения алифатических насыщенных и непредельных углеводородов [120].
 1—*n*-октан; 2—октен-2,3; 3—октин-1,2; 4—гептан; 5—гептен-1,2; 6—гептин-1,2.

циклопентена и циклогексена, завершенные во Франции рядами циклогептена и циклооктена.

Углеводороды с большим числом углеродных атомов. Выше указывалось, что с переходом к высшим членам гомологических

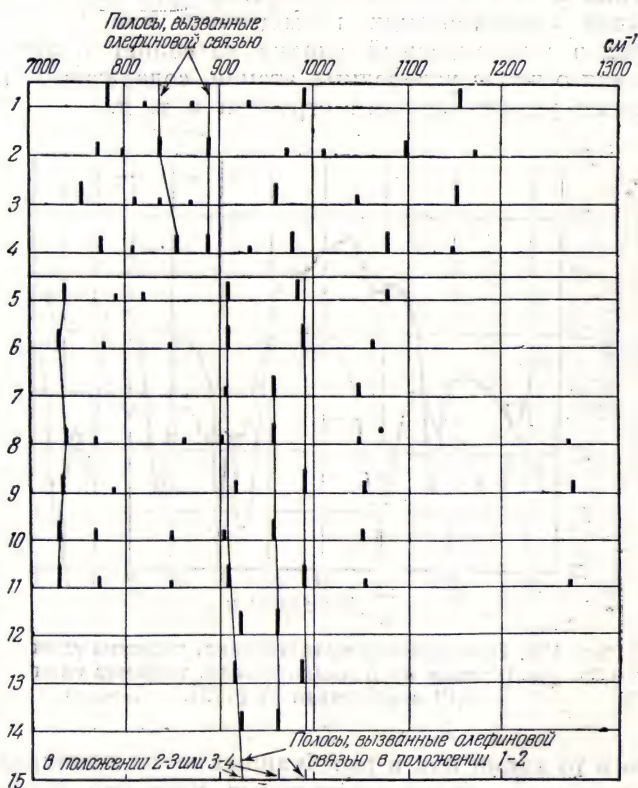


Рис. 177. Положение и интенсивности полос поглощения олефиновых соединений с различным положением двойных связей в углеродной цепи [120].

1— 2,4-диметилгексан; 2— 2,4-диметилгексен-4; 3— 2,5-диметилгексан; 4— 2,5-диметилгексен-4; 5— гексен-1,2; 6— гептен-1,2; 7— гептен; 8— гексен-2,3; 9— октен-1,2; 10— октен-2,3; 11— нонен-1,2; 12— бромиды $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$; 13— спирты $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{R}$; 14— нитрилы $\text{CN}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$.

рядов или увеличением циклических структур идентификация веществ осложняется и представляет собой задачу, часто неразрешимую химическими методами. Вследствие чрезвычайно большого числа возможных изомеров (например, без учета стереоизомеров число алифатических насыщенных изомерных

углеводородов C_{14} равно 1858) нельзя рассчитывать, что инфракрасный метод, более чем любой другой физико-химический метод, позволит все их дифференцировать. Однако в этой области спектра все же удастся получить важные указания, в частности, при изучении масел и тяжелых нефтепродуктов.

В случае алифатических насыщенных или ненасыщенных углеводородов инфракрасный анализ позволяет получить важные указания о числе углеродных атомов, содержащихся в молекуле, степени разветвленности строения и т. д.

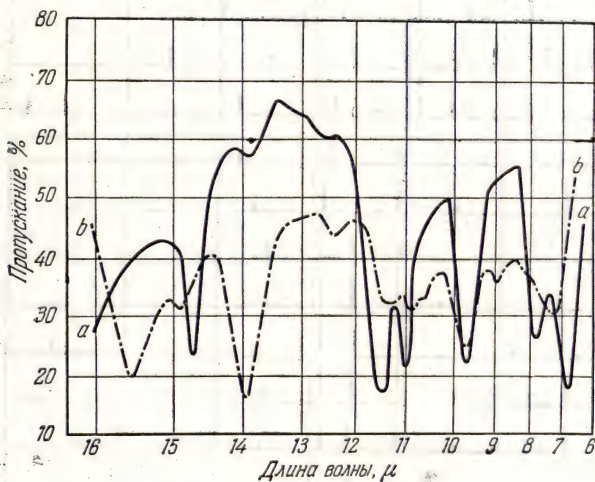


Рис. 178. Пропускание циклогексана, толщина слоя 0,25 мм (кривая *a*) и циклогексана, толщина слоя 0,01 мм (кривая *b*) [122].

Однако в то время как в разобранных выше примерах инфракрасные спектры двух сопоставляемых изомеров резко различаются по своему характеру, для углеводородов с большим числом углеродных атомов спектры двух соседних гомологов, обладающих одинаковым строением, обычно весьма близки.

Метод инфракрасных спектров с успехом может быть применен также и при исследовании циклических углеводородов. Инфракрасный спектр, будучи молекулярным спектром, отражает изменения структуры и в том случае, когда исследуются высокомолекулярные углеводороды. Примерами могут служить идентификация изомеров положения в нафталиновом кольце (рис. 179), замещенных антраценов с боковыми цепями различной степени разветвленности, но содержащих одинаковое число углеродных атомов (рис. 180), углеводородов, получаемых прогрессивным насыщением антраценового ядра (рис. 181). Особый

интерес представляет рис. 182, на котором показано прогрессивное изменение спектров для гомологического ряда углеводородов общей формулы $C_6H_5-(CH_2)_n-C_6H_5$ при n , изменяющемся от нуля до 8. Спектры дифенила и дифенилметана резко отличаются от спектров остальных членов этого ряда вследствие близости двух ароматических ядер. По мере прогрессивного увеличения расстояния между этими ядрами они уже не оказывают более

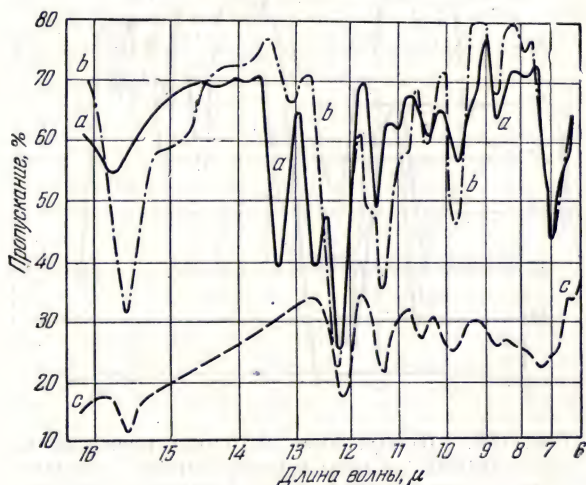


Рис. 179. Пропускание 1,6-диметилнафталина при толщине слоя 0,01 мм (кривая *a*) и 2,6-диметилнафталина, растворенного в сероуглероде при толщине слоя 0,4 мм (кривая *b*) и в твердом состоянии при толщине слоя 0,01 мм (кривая *c*) [122].

влияния друг на друга (что подтверждается и химическими данными) и наблюдаемые различия спектров обнаруживают только увеличение длины углеродной цепи, разделяющей ароматические ядра.

Аналогичные выводы вытекают и из рассмотрения спектров дициклогексила, 1,2-дициклогексилэтана, 1,3-дициклогексилпропана и т. д.

Известны также результаты исследования спектров углеводородов смешанного характера, например фенилциклогексана, циклопентилциклогексана, циклопентилциклогексилметана и т. д.

Совместно с рядом сотрудников автором были проведены систематические исследования спектров многочисленных замещенных и незамещенных, насыщенных и ненасыщенных полициклических

углеводородов в области между 7 и 15 μ и между 7 и 20 μ . Роуз [128] исследовал спектры поглощения 10 высокомолекулярных углеводородов в области 1—2 μ .

Нафтеновые углеводороды. Аналогично исследованиям спектров ароматических углеводородов можно и для этого класса углеводородов исследовать изомерию конфигурации или угле-

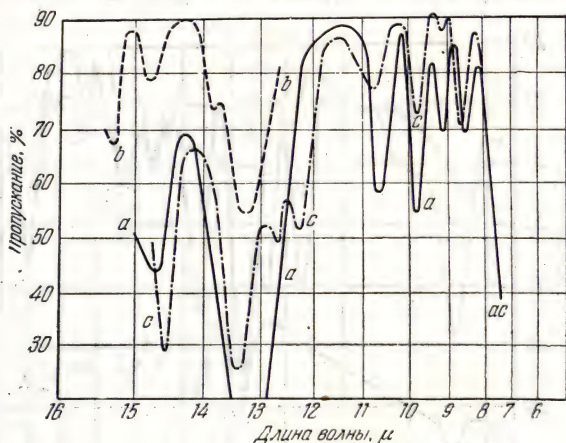


Рис. 180. Пропускание 9,10-дибутилантрацена (насыщенный раствор в сероуглероде, толщина слоя 0,4 мм, кривая а; разбавленный раствор, толщина 0,2 мм, кривая б) и 9,10-диизобутилантрацена (насыщенный раствор в сероуглероде, толщина слоя 0,4 мм, кривая с) [127].

родного скелета, изомерию положения и т. д. Однако здесь встречается новый вид изомерии, который важно отметить. Для *орто*-, *мета*- и *пара*-диметилциклогексанов возможна стереоизомерия: в зависимости от положения, занимаемого атомами водорода по отношению к углеродным атомам ядра, могут существовать два изомерных углеводорода. Вследствие близости точек кипения разделение их физическими методами может быть осуществлено лишь с трудом. Кроме того, необходимо иметь возможность контроля конечных результатов длительных и трудных операций разделения. На рис. 183 и 184 показано, в частности, что интенсивные полосы одного изомерного углеводорода не повторяются в спектре второго и что спектры двух разделенных продуктов сильно различаются, за исключением общего интенсивного максимума вблизи 7 μ , характеризующего связь С—Н. Метод инфракрасных спектров, общность которого была показана на многочисленных других примерах, позволяет установить отсутствие в исследуемом продукте каких-либо примесей, что весьма важно

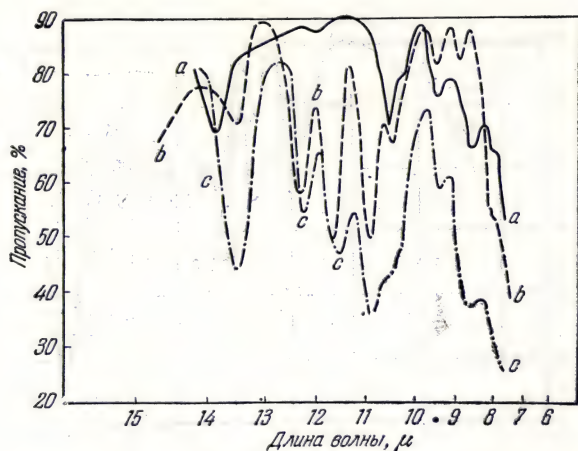


Рис. 181. Пропускание пергидроантрацена (кривая *a*), декагидроантрацена (кривая *b*) и октагидроантрацена (кривая *c*) в растворе в сероуглероде, толщина слоя 0,4 мм [127].

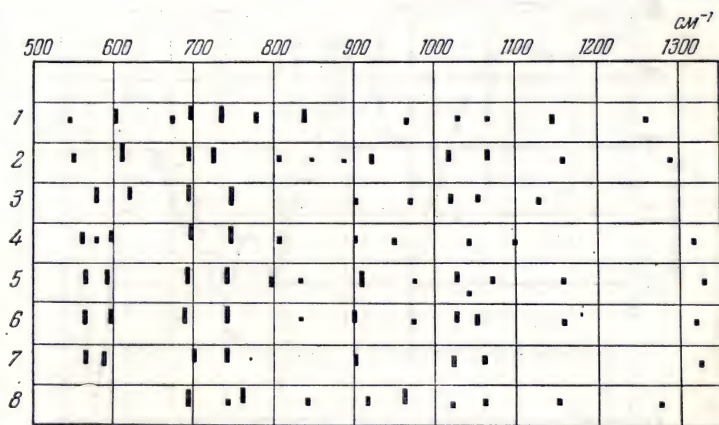


Рис. 182. Положение и интенсивность полос поглощения углеводородов общей формулы $C_6H_5-(CH_2)_n-C_6H_5$ [120].

1—дифенил; 2—дифенилметан; 3—дифенилэтан; 4—дифенилбутан; 5—дифенилпентан; 6—дифенилгексан; 7—дифенилоктан; 8—дифенилэтилен-1,2.

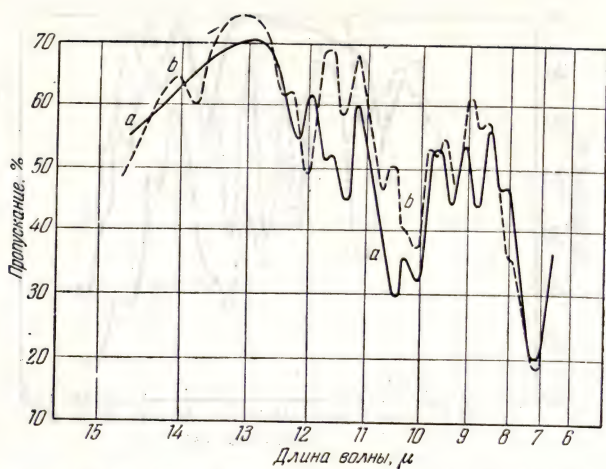


Рис. 183. Пропускание стереоизомерных *орто*-диметилциклогексанов при толщине слоя 0,25 мм.
Кривая *a* — *транс*-изомер; кривая *b* — *цис*-изомер [129].

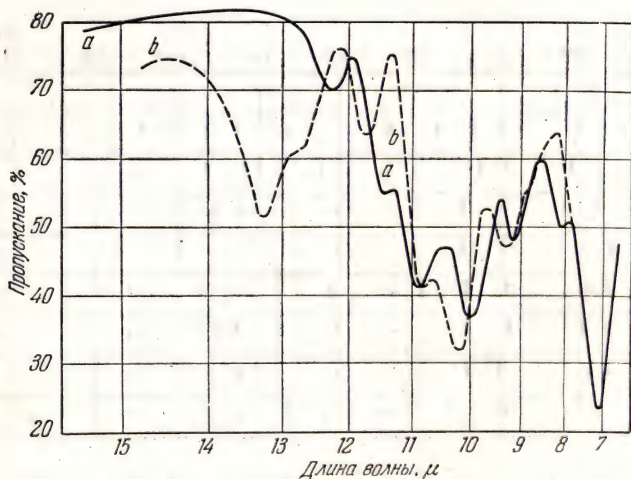


Рис. 184. Пропускание стереоизомерных *пара*-диметилциклогексанов при толщине слоя 0,25 мм.
транс-изомер; кривая *b* — *цис*-изомер [130].

с химической точки зрения. Попутно нужно заметить, что *орто*- и *пара*-изомеры дают сильно различающиеся спектры, чего и следовало ожидать в соответствии с результатами, полученными например, для ароматических углеводородов. В то же время их спектры обнаруживают лишь весьма отдаленное сходство со спектром изомерного углеводорода, 1,1-диметилциклогексана.

В Сорбонне и США изучены инфракрасные спектры около 50 нафтеновых углеводородов от циклопропана и его производных до циклогексилэйкозанов ($C_{26}H_{52}$), в том числе многочисленных стереоизомеров. Плайлер [131] подтвердил существо-

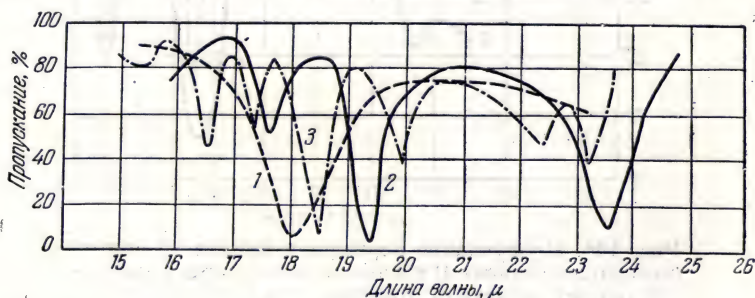


Рис. 185. Пропускание циклогексана, метилциклогексана и этилциклогексана при толщине слоя 1,25 мм [131].

1 — циклогексан; 2 — метилциклогексан; 3 — этилциклогексан.

вание важных полос этих соединений в области 15—25 м (рис. 185).

Насыщенные алифатические спирты (изомерия и гомологи).
В этом случае может иметь место изомерия углеродной цепи. Примером может служить первичный амиловый спирт (пентанол-1) и изоамиловый спирт (3-метилбутанол-1) (рис. 186), спектры которых существенно различаются в области длин волн более 11 м. Другой тип изомерии имеет своей причиной количественное различие спиртовой функциональной группы: рассмотренные выше амиловые спирты являются изомерами пентанолов-2 и -3, третичного амилового спирта и т. д. (рис. 187, 188). Спектры всех первичных насыщенных алифатических спиртов обнаруживают закономерности, отличающиеся от наблюдаемых для изомеров вторичных или третичных спиртов (рис. 189, 190) главным образом наличием весьма интенсивной полосы поглощения при 9,7 м, не обнаруживаемой в спектрах вторичных и третичных спиртов. В свою очередь эти спирты обнаруживают интенсивное поглощение вблизи 9 м и в области 8,5—8,7 м, не наблюдаемое в спектрах первичных спиртов.

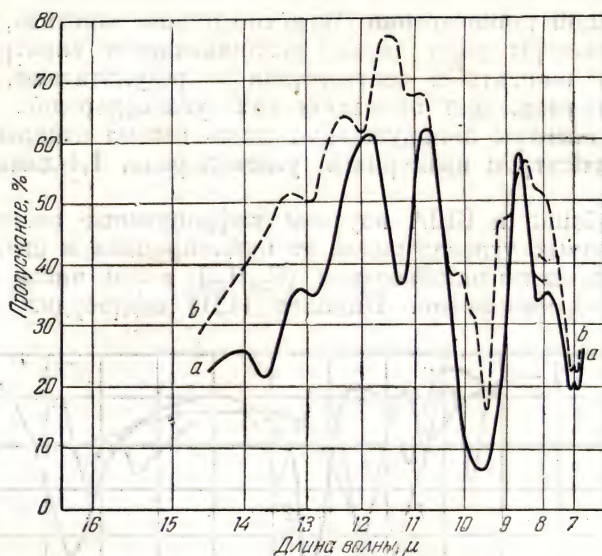


Рис. 186. Пропускание первичного амилового спирта (пентанол-1, кривая *a*) и изоамилового спирта (3-метил-бутанол-1, кривая *b*); толщина слоя 0,014 мм [132].

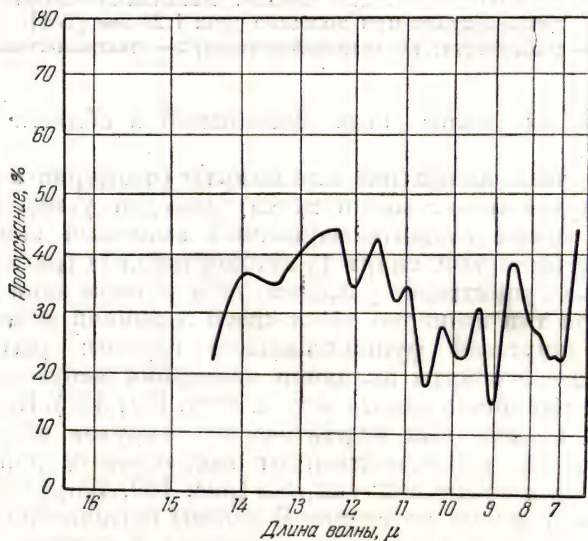


Рис. 187. Пропускание втор-амилового спирта (пентанол-2); толщина слоя 0,014 мм [132].

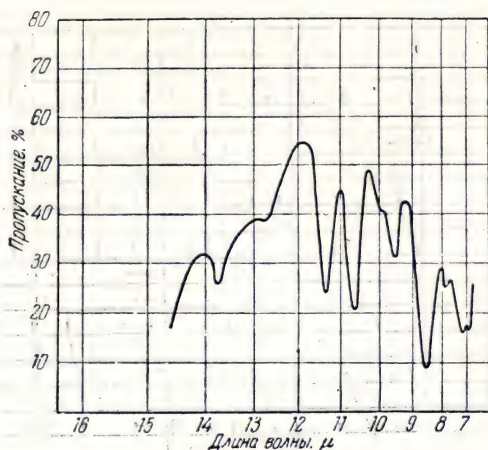


Рис. 188. Пропускание *трет*-амилового спирта (2-метилбутанол-2); толщина слоя 0,014 мм [132].

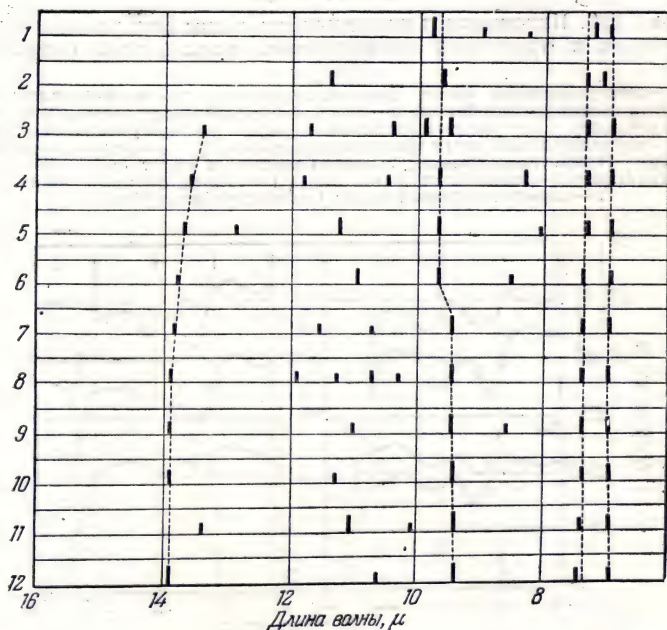


Рис. 189. Положение и интенсивность полос поглощения первичных насыщенных алифатических спиртов [132].
 1— метиловый спирт; 2— этиловый спирт; 3— пропиловый спирт;
 4— *н*-бутиловый спирт; 5— *н*-амиловый спирт; 6— *н*-гексильный спирт;
 6— *н*-гептиловый спирт; 8— *н*-октиловый спирт; 9— *н*-нониловый спирт;
 10— *н*-дециловый спирт; 11— *н*-ундециловый спирт; 12— *н*-додэциловый спирт.

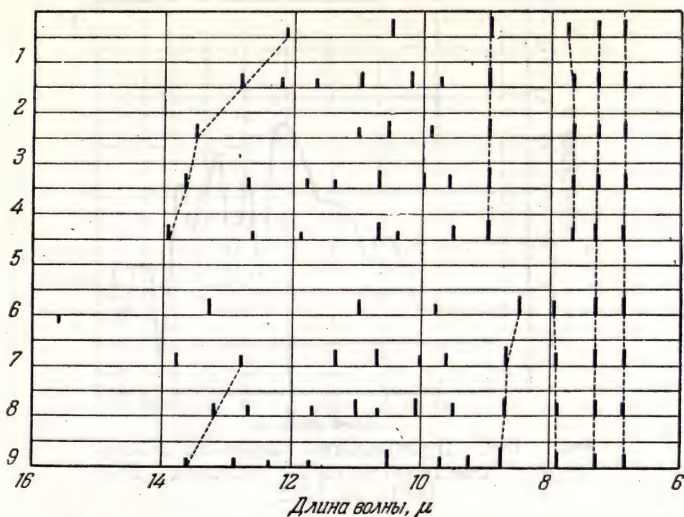


Рис. 190. Положение и интенсивность полос поглощения вторичных и третичных алифатических насыщенных спиртов [132].

1—изопропиловый спирт (диметилкарбинол); 2—втор-бутиловый спирт (метилэтилкарбинол); 3—втор-амиловый спирт (метилпропилкарбинол); 4—втор-гексиловый спирт (метилбутилкарбинол); 5—втор-октиловый спирт (метилгексилкарбинол); 6—трет-бутиловый спирт (триметилкарбинол); 7—трет-амиловый спирт (диметилэтилкарбинол); 8—трет-гептиловый спирт (метилэтилпропилкарбинол); 9—трет-октиловый спирт (диэтилпропилкарбинол).

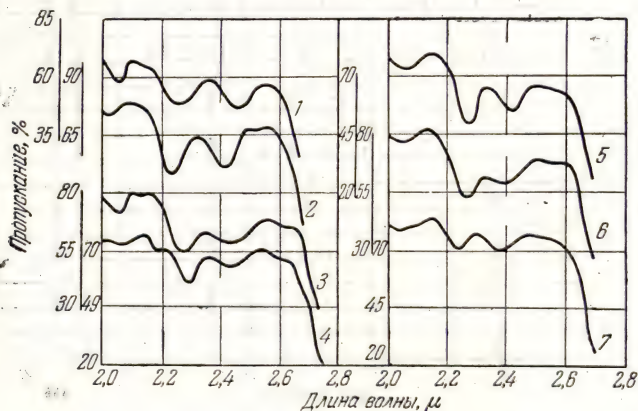


Рис. 191. Пропускание алифатических насыщенных спиртов [133].

1—метиловый спирт; 2—этиловый спирт; 3—пропиловый спирт; 4—бутиловый спирт; 5—изопропиловый спирт; 6—изо-амиловый спирт, 7—изобутиловый спирт.

Распознать оба вида изомерии легко удается на малых количествах вещества в области спектра между 7 и 15 μ ; не исключается также возможность использования для этой цели и более близкой инфракрасной области. Как можно видеть из рис. 191 и 192, при надлежащем выборе условий и в этой области могут быть получены полезные результаты.

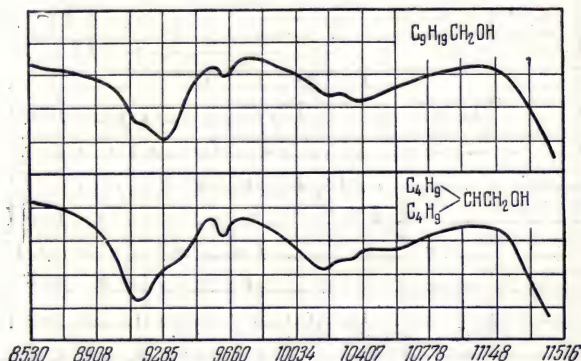


Рис. 192. Пропускание двух изомерных первичных дециловых спиртов; толщина слоя 5 см [110, 111].

Галоидные производные. Из предыдущих примеров можно видеть, что в области спектра между видимой и приблизительно 13 μ всегда можно найти узкую область, в которой при надлежащих условиях поставленная задача может быть решена. Идентификация изомеров и гомологов галоидопроизводных легче всего может быть осуществлена в области спектра между 13 и 20 μ . Исследования в этой области можно проводить лишь при наличии аппаратуры весьма высокой чувствительности, однако вследствие высокого атомного веса галоидов в ней обнаруживаются важные полосы поглощения. Поэтому не следует останавливаться перед экспериментальными трудностями, которых здесь безусловно больше, чем в области ниже 13 μ (рис. 193 и 194).

На рис. 193 можно видеть смещение большей части полос при переходе от спектров хлорпроизводных к спектрам соответствующих бром- или иодпроизводных. Если в одном из этих спектров обнаружен максимум, отсутствующий в спектрах других галоидопроизводных, то его можно с уверенностью приписать присутствию загрязняющих примесей. Из рис. 194 видно, что полосы поглощения бромированных бутилов настолько различны, что все три изомера, которые могут сопровождать третичное производное, удается распознавать даже в смесях. Методы качественного и количественного определения галоидопроизводных

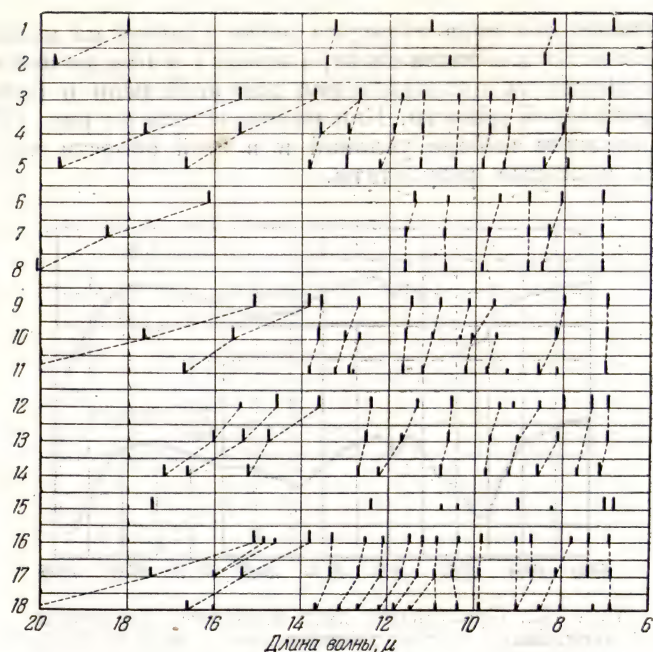


Рис. 193. Положение и интенсивность полос поглощения галоидозамещенных алифатических углеводов [132].
 1—этилбромид; 2— этилиодид; 3— *n*-пропилхлорид; 4— *n*-пропилбромид; 5— *n*-пропилиодид; 6— *изо*-пропилхлорид; 7— *изо*-пропилбромид; 8— *изо*-пропилиодид; 9— *n*-бутилхлорид; 10— *n*-бутилбромид; 11— *n*-бутилиодид; 12— *изо*-бутилхлорид; 13— *изо*-бутилбромид; 14— *изо*-бутилиодид; 15— *трет*-бутилхлорид; 16— *изо*-амилхлорид; 17— *изо*-амилбромид; 18— *изо*-амилиодид.

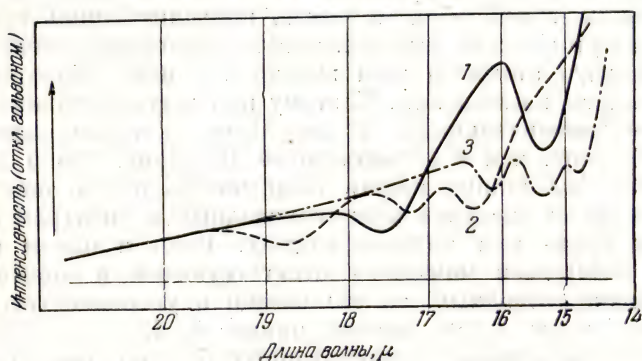


Рис. 194. Пропускание бутилбромидов; толщина слоя 0,05 мм [134].
 1— *n*-бутилбромид; 2— *изо*-бутилбромид; 3— *втор*-бутилбромид.

имеют важное промышленное значение; к этому вопросу мы вернемся при рассмотрении спектров смесей.

Среди галогидированных олефиновых соединений возможно существование стереоизомеров. *Цис*- и *транс*-хлорэтилены имеют сильно различающиеся инфракрасные спектры поглощения. Так же обстоит дело и для *цис*- и *транс*-иодэтиленов.

Применение инфракрасных спектров к анализу твердых органических веществ. В приведенных выше таблицах для

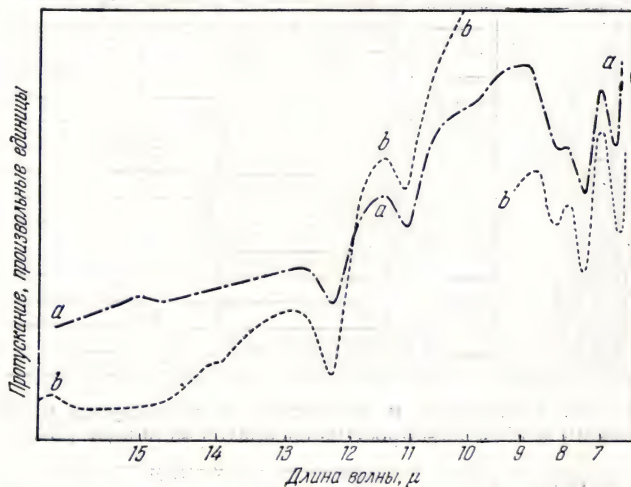


Рис. 195. Кривые пропускания комплексных оксалатов [135].

a — оксалат (Ru, K); *b* — оксалат (Ir, K).

насыщенных алифатических спиртов и углеводов были даны примеры исследований производных, являющихся в условиях обычных температур твердыми. Эти исследования проводились с применением тонкого твердого слоя вещества. Исследование некоторых антраценовых или гидроантраценовых углеводов проводилось на растворах их в сероуглероде. В качестве примера применения метода порошков мы выберем оксалаты металлов. Из рис. 195 видно, что полосы поглощения их выражены весьма резко. В таблице, заимствованной из проведенной нами совместно с Дювалем работы по исследованию спектров примерно 50 оксалатов (рис. 196 и 197), видно, что результаты хорошо согласуются друг с другом. При переходе от простых оксалатов к комплексным число полос возрастает. В частности, в области между 1100 и 1600 см^{-1} для комплексных оксалатов наблюдаются три полосы вместо двух в спектре простых оксалатов, а между 750 и 900 см^{-1} — две полосы вместо одной. Следует отметить, что оксалаты алюминия, хрома и трехвалентного железа представляют, как давно

предполагалось, комплексные соединения. В соответствии с этим указанные оксалаты являются единственными из исследованных,

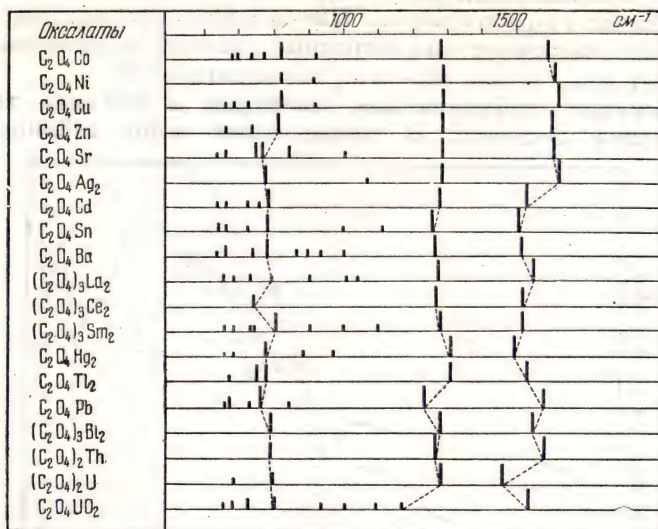


Рис. 196. Положение и интенсивность максимумов поглощения в спектрах простых оксалатов металлов [135].

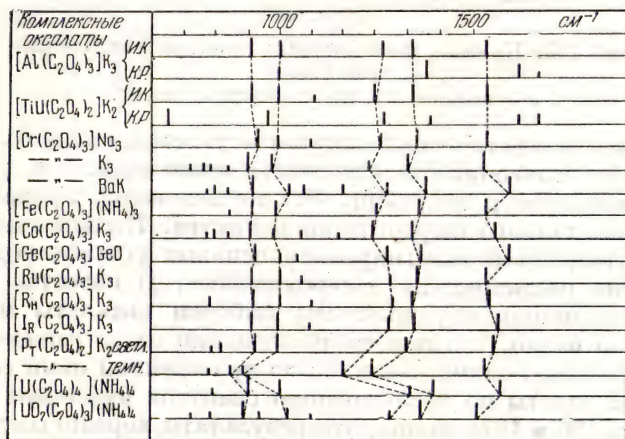


Рис. 197. Положение и интенсивность максимумов поглощения в спектрах комплексных оксалатов металлов [135].

обладающими характером комплексных оксалатов, хотя в формулу их входит только один металл. Методом инфракрасного поглощения, для которого требуется весьма малое количество

вещества, можно непосредственно определить, является ли оксалат металла простым или комплексным. Попутно следует отметить, что спектры поглощения двух комплексных оксалатов платины (светлая и темная модификация) обнаруживают заметные различия в отношении положения и интенсивности полос. Отсюда можно сделать вывод, что эти модификации обладают различной структурой и что здесь мы имеем дело с примером изомерии, которая до сего времени не получила объяснения.

Совместно с Дювалем автору удалось также исследовать методом порошков инфракрасные спектры поглощения нескольких сотен металлических солей насыщенных и ненасыщенных органических кислот (муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной и изомасляной, валериановой, бензойной, салициловой, фталевой, малеиновой, фумаровой, гликоколевой, аланиновой, яблочной и т. д.). Во всех случаях никаких трудностей при исследованиях не возникало, и полученные спектры давали возможность совершенно четко и однозначно установить положение полос.

Приложение инфракрасных спектров к исследованию дейтеропроизводных. Препаративная химия дейтеропроизводных является комплексом весьма тонких операций, главным образом вследствие чрезвычайно малых количеств веществ, участвующих в реакциях. Весьма важно располагать методом контроля замещения атомов водорода его тяжелым изотопом в соответствии с требуемым направлением. Далее (стр. 491) будет показано, каким образом получаемые результаты могут быть использованы для теоретического объяснения спектров.

В табл. 19 (стр. 278) заметно важное различие между характеристическими частотами для групп CH , CH_2 и CH_3 , с одной стороны, и CD , CD_2 и CD_3 — с другой. То же самое обнаруживается и для групп OH и OD . Таким образом, можно непосредственно определить, идет ли замещение водорода дейтерием в алифатической карбоновой кислоте при атомах углерода, при атоме кислорода или при обоих. Впрочем, значительные различия обнаруживаются и во всем спектре. Изменения, наблюдаемые в спектре при повышении температуры, обусловлены более или менее полным исчезновением ассоциированных молекул. Этот вопрос будет рассмотрен в конце гл. 7.

Один из первых примеров применения инфракрасного спектрального анализа, приведший к замечательным результатам, относится к смесям дейтерометанов и метана.

На рис. 198 показаны спектры четырех возможных дейтеропроизводных уксусной кислоты. Подобным же образом, пользуясь инфракрасными спектрами, можно контролировать протекание дейтеро-водородного обмена при образовании кислот: дейтеро-бензойной, дейтеро-муравьиной, дейтеро-уксусной, дейтеро-пропионовой и т. д.

Метилловый спирт при дейтерировании образует соединения CH_3OD , CD_3OH и CD_3OD , которые были исследованы в жидком и парообразном состоянии рядом авторов в США и Куртуа в Бельгии. Разработан легкий метод идентификации этих соединений, равно как и промежуточного продукта CH_2DOD , по их инфракрасным спектрам. Это последнее соединение существует в двух

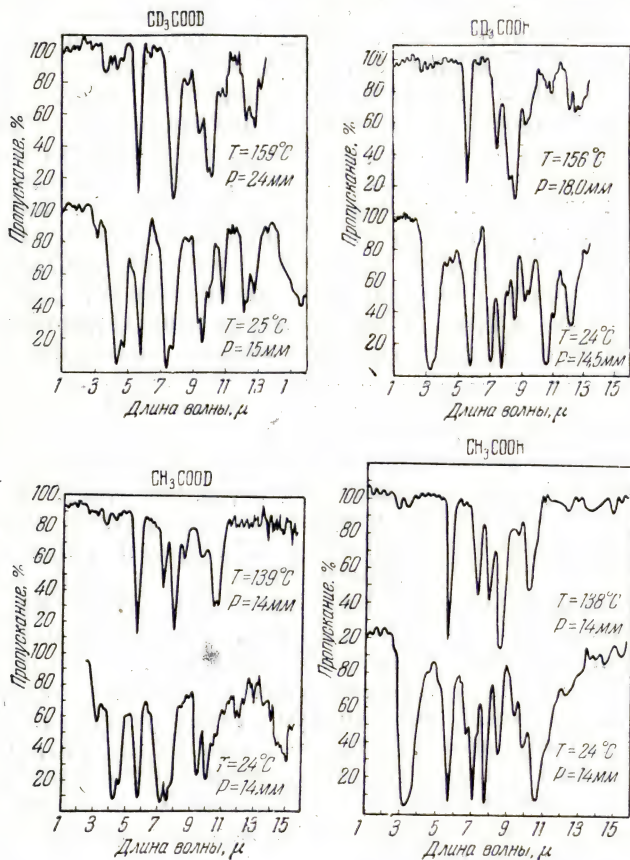


Рис. 198. Пропускание легких и тяжелых уксусных кислот в парообразном состоянии (кювета 22 см) [136].

молекулярных формах в зависимости от положения группы OD относительно группы CH_2D . Обе эти формы обладают незначительно различающимися частотами.

Куртуа изучил также галоидопроизводные метана, в частности, не полностью дейтерированные соединения, содержащие радикалы CH_2D или CHD_2 . Например, полосы бромдейтерометана

находятся соответственно для первого случая при 3006, 770, 1226, 1423, 920 см^{-1} , а для второго — при 2188, 816, 1226, 1036, 709 см^{-1} . Наблюдаемые различия создают интересные возможности применения инфракрасных спектров в анализе.

Термическое разложение легкого ацетальдегида CH_3CHO или тяжелого CD_3CDO дает в первом случае $\text{CH}_4 + \text{CO}$ и во втором случае $\text{CD}_4 + \text{CO}$. Возможно также образование промежуточных продуктов, как CH_3D , CH_2D_2 и CHD_3 . Полосы для этих соединений находятся соответственно при 1160, 1090 и 1235, 1290 см^{-1} . Соединение CH_4 характеризуется полосами 1305 и 1350 см^{-1} , а CD_4 — полосами 990 и 1035 см^{-1} . Таким образом, исследование инфракрасных спектров позволяет контролировать протекание этой реакции.

В последние годы интересные работы проведены по изучению тонкой структуры полос поглощения газов или паров соединений, содержащих атомы дейтерия. Например, А. Нильсен и Г. Нильсен в 1944 г. изучили вращательно-колебательный спектр CD_3Cl , работая с аппаратурой высокой разрешающей силы, которая позволила не только обнаружить шесть основных частот, соответствующих теоретическим вычислениям, но, кроме того, две другие полосы в области 4,2—4,6 μ при 2193 и 2100 см^{-1} . Ниже приводятся данные, иллюстрирующие положение центров найденных полос как для легкого, так и для тяжелого монохлорметана:

CH_3Cl , см^{-1}	2967,0	1355,3	732	3047,2	1459,6	1019,9
CD_3Cl , см^{-1}	2160	1030	701	2300	1081	775

Сложность спектра в первой области поглощения при 2160 см^{-1} указывает на существование спектра $\text{CD}_3\text{Cl}^{37}$, налагающегося на спектр $\text{CD}_3\text{Cl}^{35}$.

В спектрах дидейтеро- и монодейтероацетиленов C_2D_2 и C_2HD некоторые полосы обладают особенно сложной структурой, которую объясняют взаимным наложением спектров $\text{H}-\text{C}^{12}\equiv\text{C}^{12}-\text{D}$, $\text{H}-\text{C}^{12}\equiv\text{C}^{13}-\text{D}$, $\text{H}-\text{C}^{13}\equiv\text{C}^{12}-\text{D}$ и $\text{H}-\text{C}^{13}\equiv\text{C}^{13}-\text{D}$.

В следующих разделах будут рассмотрены результаты, полученные для дейтерированного аммиака ND_3 , NHD_2 , NH_2D . Даже для сложных соединений, как цистин или дейтероцистин, можно прийти к весьма интересным выводам.

Интересное исследование было проведено с бензолом путем последовательного замещения 1, 2, ..., 6 атомов водорода атомами дейтерия [137].

Перечень исследованных соединений приводится в обзоре Гальверсона [138], к которому мы еще вернемся.

Применения в анализе минеральных веществ и определении кристаллизационной воды. При наличии кристалла, размеры которого позволяют вырезать из него пластинку, единственное затруднение заключается в необходимости получения определенных размеров этой пластинки (полировка пластинки оказывает

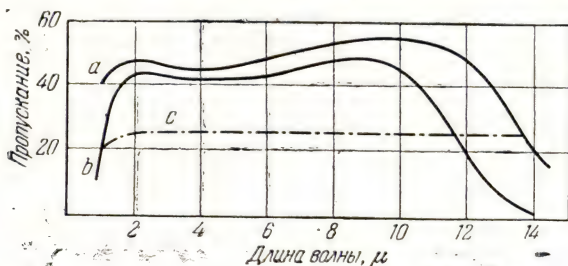


Рис. 199. Пропускание стибина (*a* — толщина слоя 0,45 мм; *b* — толщина слоя 4,9 мм) и молибденита (*c* — толщина слоя 0,05 мм) [94, 139].

значительно более слабое влияние, чем при работах в видимой области). Рядом авторов, в частности, Кобленцом [94, 139], были исследованы весьма многочисленные неорганические вещества. Некоторые примеры будут рассмотрены далее, в разделе,

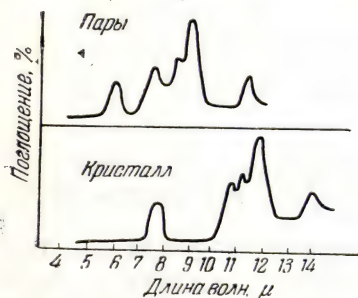


Рис. 200. Поглощение кристаллической и парообразной серы [140].

посвященном применению в минералогии (стр. 400). Кривые пропускания ряда веществ: каменной соли, сильвина, флуорита, кварца (см. рис. 93 и 94), биотита и мусковита (см. рис. 149) были приведены выше. На рис. 199 показаны кривые пропускания для сульфидов металлов, которые, несмотря на металлический характер, тем не менее, обнаруживают существование зон повышенного пропускания. Особенно интересный пример представляет сера. При переходе серы из кристаллической формы в парообразную спектр ее полностью изменяется (рис. 200). В парообразном состоянии, вероятно, существуют молекулы S_2 , которые в кристалле ассоциируются в группы по восемь молекул (S_{16}). На рис. 201 приведены спектры некоторых карбонатов. Можно видеть, что толщина образца, необходимая для получения достаточно детальных спектров, изменяется в зависимости от области спектра в пределах от 0,4 до 0,01 мм. При переходе от одного карбоната к другому весьма четко выявляется ряд закономерностей.

В парообразном состоянии, вероятно, существуют молекулы S_2 , которые в кристалле ассоциируются в группы по восемь молекул (S_{16}). На рис. 201 приведены спектры некоторых карбонатов. Можно видеть, что толщина образца, необходимая для получения достаточно детальных спектров, изменяется в зависимости от области спектра в пределах от 0,4 до 0,01 мм. При переходе от одного карбоната к другому весьма четко выявляется ряд закономерностей.

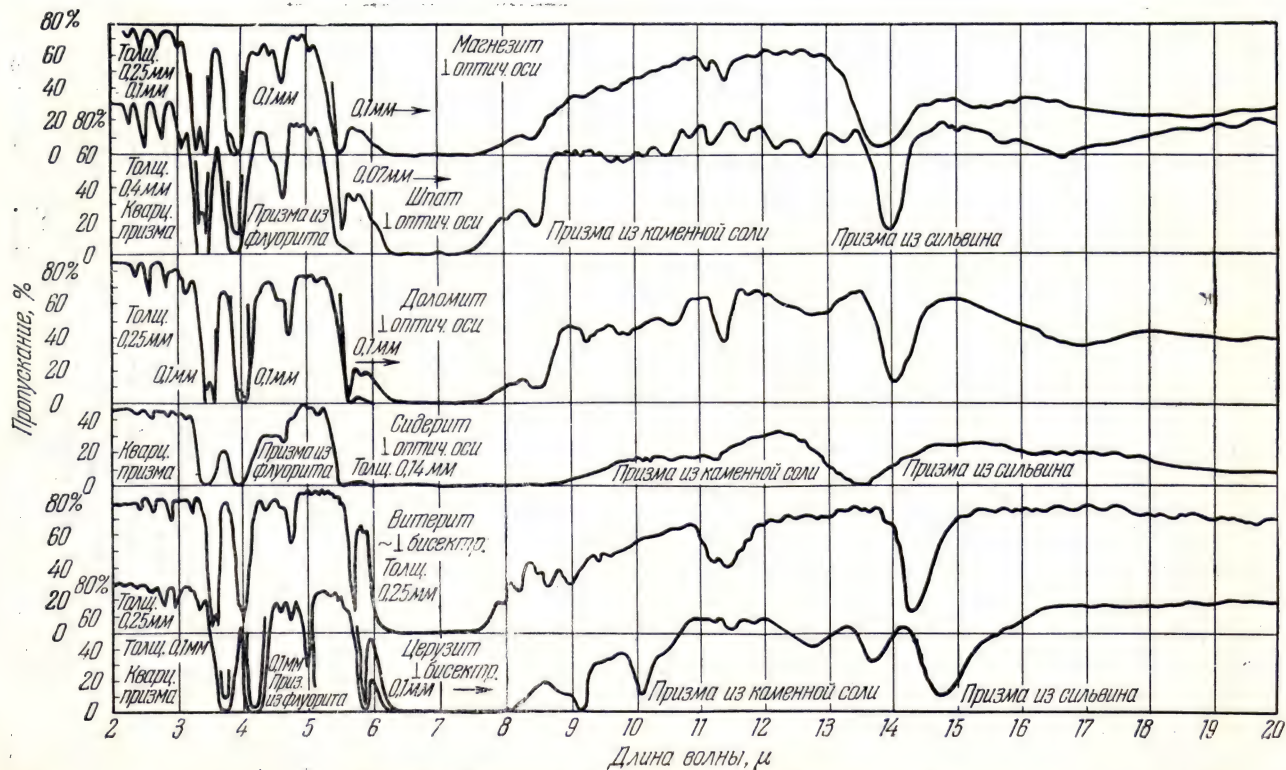


Рис. 201. Пропускание некоторых карбонатов [141]

В весьма многочисленных случаях получение пластинок требуемых размеров оказывается невозможным. Приходится прибегать к методу порошков, который, как и в случае органических соединений, дает лучшие результаты. При помощи этого метода автору совместно с Дювалем удалось завершить начатые ранее исследования и распространить их на ряд других карбонатов. Для ис-

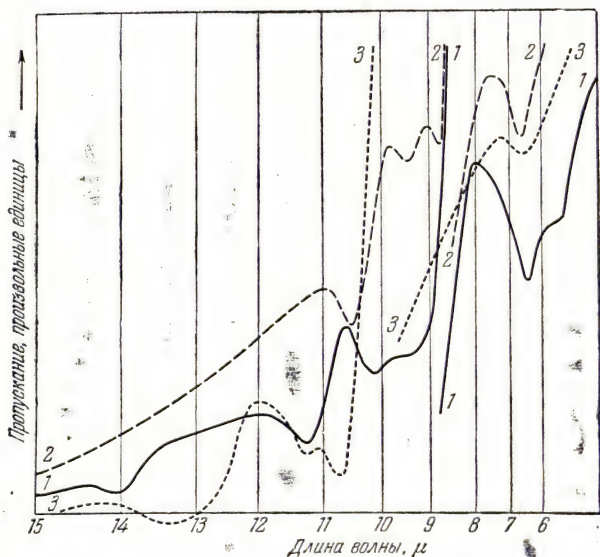


Рис. 202. Непосредственная запись спектров: пирофосфата свинца (кривая 1), метабисульфита калия (кривая 2), бихромата калия (кривая 3) в порошкообразном состоянии (по Дювалю и Леконту).

следования же гидратов окисей металлов, которые нерастворимы и практически не плавятся, применить какой-либо другой метод, кроме порошкового, оказалось вообще невозможным.

Совместно с Дювалем было систематически исследовано большое число металлических соединений, отвечающих общей формуле X_nO_m :

- HO_2 — в нитритах и метаборатах;
- HO_3 — в карбонатах и бикарбонатах, нитратах, хлоратах; броматах, податах, сульфитах, метафосфатах, метасиликатах;
- HO_4 — в сульфатах и персульфатах, хроматах, ортофосфатах, молибдатах, вольфраматах, марганатах и перманганатах, селенатах, ортосиликатах, перхлоратах, периодатах, арсенатах, ванадатах, и т. д.;
- X_2O_5 — в метабисульфитах;
- X_2O_7 — в пирофосфатах, бихроматах и пироуранатах.

На рис. 202 приведены некоторые примеры спектров соединений типа X_2O_5 или X_2O_7 . Разрыв кривых объясняется изменением ширины щели, что было необходимо ввиду изменения интенсивности поглощения в пределах изучавшейся области спектра. Между тремя кривыми существует достаточно четкое сходство. Универсальная применимость метода порошков была проверена в ходе исследования и других солей: тиокарбонатов (рис. 203), дитионатов, гидросульфитов, тиосульфатов и т. д.

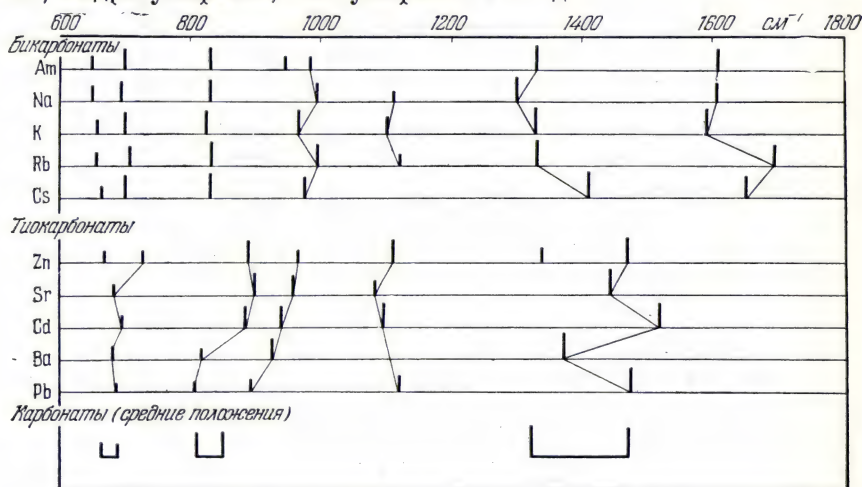


Рис. 203. Положение и интенсивность полос поглощения в спектрах бикарбонатов и тиокарбонатов [142].

Для соединений, содержащих группу XO_4 , при переходе последовательно к фосфатам, сульфатам, хроматам, арсенатам, молибдатам и т. д. обнаруживается смещение зон отражения в сторону увеличения длины волны по мере возрастания атомного веса X . Как показали последующие работы, проведенные совместно с Дювалем, среднее положение полос поглощения может быть достаточно близким, даже если между весами соответствующих анионов имеется значительное различие. Они приблизительно укладываются на четыре кривые, каждая из которых содержит лишь атомы X , относящиеся к одной и той же группе периодической таблицы элементов.

Хорошие результаты были получены также для комплексных соединений, в частности приблизительно для 40 гексаминов и пентаминов кобальта и хрома. Даже при весьма хрупких соединениях никаких трудностей не встречается и исследование не сопровождается какими-либо изменениями в состоянии исследуемых веществ. В спектрах таких соединений определенное число полос

поглощения характеризует комплексный ион; ряд других полос, наоборот, указывает на наличие в молекуле определенных химических групп. Например, в спектре дитионата кобальтиформопентамина имеются максимумы, общие для всех пентаминов, и, кроме того, характеристические максимумы дитионовой и формильной групп. По-видимому, безразлично, находятся ли эти группы в

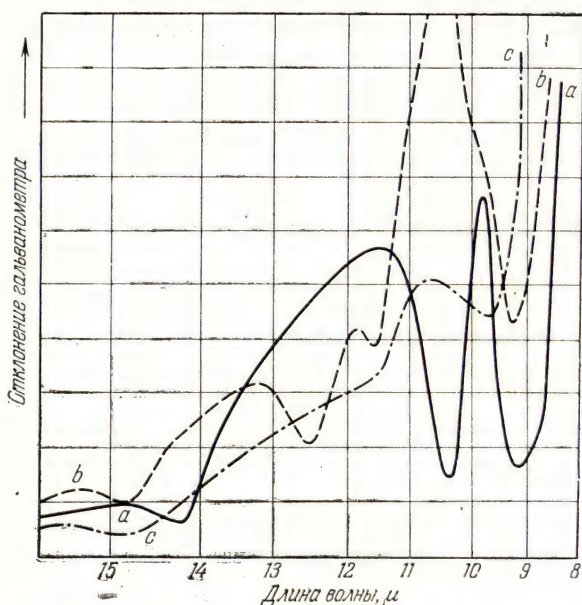


Рис. 204. Непосредственная запись спектра сульфата меди в порошкообразном состоянии:

a — безводный сульфат; *b* — одноводный сульфат; *c* — 5-водный сульфат (по Дювалю и Леконту).

связанном состоянии или в виде свободного иона. Таким образом, инфракрасные спектры не позволяют различать двух ионизационных метамеров. Следует отметить, что зачастую спектры комбинационного рассеяния таких комплексных соединений невозможно получить вследствие их окраски или в некоторых случаях вследствие их нерастворимости.

Важной проблемой, решение которой возможно при получении инфракрасных спектров методом порошков, является определение кристаллизационной воды. При помощи этого метода легко можно исследовать одинаковые соединения, находящиеся в различных стадиях гидратации, например, в случае сульфатов — от безводной соли до соли, содержащей 7 молекул кристаллизационной воды. На рис. 204, заимствованном из предыдущих работ автора,

показаны изменения, наблюдаемые в инфракрасных спектрах поглощения при различных стадиях гидратации одного соединения. Если бы вода находилась рядом с ионом SO_4 , то в спектрах трех форм сульфата меди обнаруживались бы одни и те же характеристические полосы SO_4 , которые хорошо известны. Результаты, полученные не только для этого сульфата, но и для других сульфатов и других соединений (хроматов и т. д.), указывают, однако, что *вода образует часть кристаллической структуры*, что и можно было предвидеть, но что наряду с этим *ее присутствие вызывает изменение характеристической группы*, в данном случае SO_4 , не сохраняющей, вероятно, во всех случаях обычной тетраэдрической симметрии. Для некоторых гидратов осцилляторы SO_4 уже не удастся рассматривать как изолированные, их приходится рассматривать как достаточно прочно связанные с определенным числом молекул воды. Найти растворитель, пригодный для исследования этих гидратов, весьма трудно; при этом нет убедительных доказательств, что в ходе растворения он не претерпевает никаких изменений. Разумеется, вода, даже если не учитывать ее непрозрачности в применявшейся области спектра, оказалась во всех отношениях совершенно неприемлемой.

Как было также показано нами совместно с Побegiной и Виа-ром [143], инфракрасные спектры поглощения оксалата кальция различных степеней гидратации обнаруживают не только изменения при переходе от безводной соли к моногидрату и тригидрату, но и существование трех различных форм тригидрата (рис. 205). Эти три формы получают, например, путем испарения солянокислого раствора (тригидрат С) или водного раствора (тригидрат В). Кристаллографические конфигурации также оказались различными для разных гидратов. Отсюда можно сделать вывод, что, поскольку все три формы содержат 2,5—3 моля воды, а не точно 3 молекулы, совместные колебания их с кристаллической решеткой должны быть во всех трех случаях различными. При помощи этого метода подобным же образом можно идентифицировать разновидности оксалата кальция, извлекаемого из растений. Эти результаты нашли полное подтверждение при одновременном исследовании рентгенографическим методом (порошковая рентгенограмма). В своей диссертации в 1943 г. Побегина показала также, что другие методы исследования (поляризационная микроскопия, изучение дегидратации и т. д.) дополняют исследования по методу инфракрасной спектроскопии.

Метод порошков дает превосходные результаты не только в области 6—15 μ или 6—20 μ , но и при значительно больших длинах волн. В одной работе Пароди, доведенной до области около 80 μ , установлено существование характеристических максимумов для оксидов металлов типа XO (например CaO), XO_2 (например, TiO_2), X_2O_3 (например, Al_2O_3), которые не дают полос в области

коротких инфракрасных волн. В работе проведено интересное исследование боратов металлов, фторидов металлов, некоторых галоидопроизводных меди, кадмия и т. д. Из этой работы заимствован рис. 206.

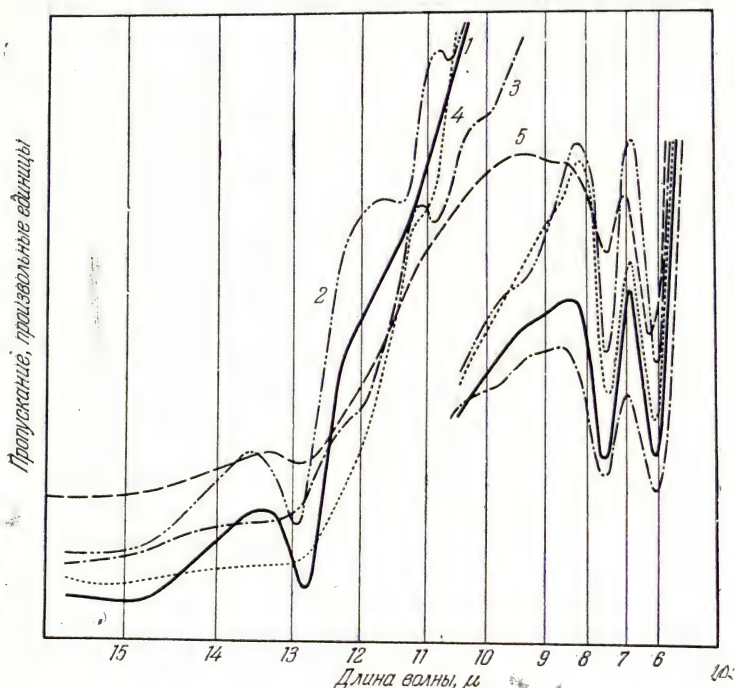


Рис. 205. Пропускание оксалата кальция с различными степенями гидратации [143].

1 — безводная соль; 2 — одноводная соль; 3 — тригидрат В (HCl); 4 — тригидрат С (конвертный); 5 — тригидрат D.

Как с теоретической, так и с практической точек зрения эти работы открывают путь, который, несомненно, приведет к важным следствиям.

Стекла белые и окрашенные. Эти вещества представляют настолько значительный интерес для весьма разнообразных областей применения, что им целесообразно посвятить специальный раздел.

а) *Белые стекла.* Рис. 207 относится к неокрашенному стеклу. При длинах волн примерно до 2,5 μ поглощение весьма незначительно и можно учитывать только потери на отражение. Поэтому в этой области спектра стекла вполне пригодны для оптических приборов (фотографических объективов, линз, призм и т. д.). При

длинах волн более $2,5 \mu$ поглощение быстро возрастает. В работе Фриц-Шмидта и др. [144] показано, что если исходить из неокрашенного стекла, содержащего 82% SiO_2 и 18% Na_2O (или K_2O), и последовательно замещать двуокись кремния каким-либо другим стеклообразующим окислом (MgO , CaO , ZnO , BaO , PbO , Al_2O_3 , Sb_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2), то примерно до 5μ кривые поглощения имеют в целом одинаковый характер. Однако, согласно Дрейшу, с возрастанием содержания V_2O_5 прогрессивно увеличивается резкость максимумов при $2,8$, $3,68$ и $4,05 \mu$.

Белое стекло, содержащее следы железа, дает полосы при $1,1 \mu$ (двухвалентное железо) или при $0,8 \mu$ (трехвалентное железо). Для обнаружения этих полос толщина образца должна составлять несколько сантиметров.

Как видно из рис. 208, даже достаточно тонкое стекло (по толщине не более покровного стекла для микроскопии) весьма сильно поглощает в области около 5μ ; при переходе к еще большим длинам волн толщину стекла необходимо резко уменьшить. Такое поглощение стеклом волн большой длины имеет весьма важное

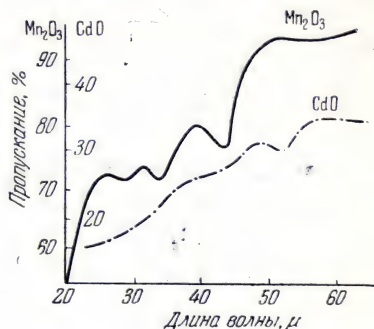


Рис. 206. Пропускание окислов металлов (по Пароди).

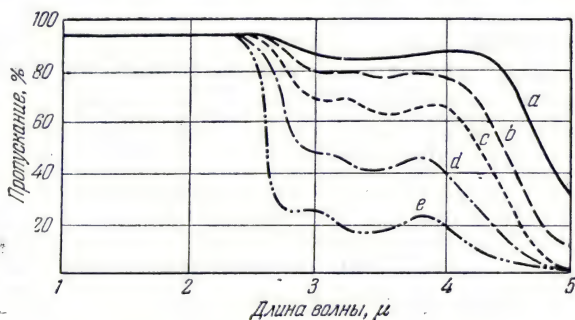


Рис. 207. Пропускание белого стекла:
a — толщина 0,25 мм; b — толщина 0,50 мм; c — толщина 1 мм; d — толщина 2 мм; e — толщина 4 мм [144].

практическое значение. Прозрачность стекла в близкой инфракрасной области обеспечивает возможность нагрева внутренних помещений, снабженных остекленными поверхностями (теплицы, жилые помещения и т. д.), за счет прохождения солнечного излучения, весьма интенсивного в этой области. Вместе с тем вследствие

практически полной непрозрачности стекла фактически применяемой толщины для волн большей длины оно препятствует потере тепла в окружающую среду. Действительно, тела, нагретые на несколько десятков градусов, находящиеся в остекленном пространстве, излучают почти исключительно волны длиной более $5\text{ }\mu$. Эти волны задерживаются стеклом почти так же хорошо, как, например, металлическими ограждениями.

б) *Окрашенные стекла.* На рис. 87 (стр. 170) показано, что черное стекло все же способно пропускать значительную часть

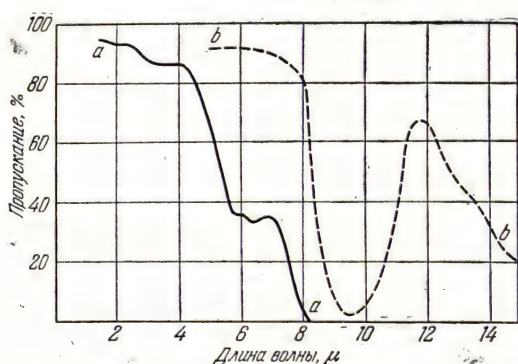


Рис. 208 Пропускание покровного стекла для микрофотографических препаратов (толщина 0,09 мм, кривая a) и окрашенного стекла (толщина 0,001 мм, кривая b) [124].

излучения в близкой инфракрасной области. Однако наличие окраски в видимой области спектра не позволяет сделать предварительного суждения о том, как оно будет вести себя при большей длине волны. Бейль показал, что стекла одинакового типа, но имеющие желтую, оранжевую и красную окраску, обладают примерно одинаковым спектральным пропусканием в инфракрасной области, по крайней мере до длины волны $2,5\text{ }\mu$. Пользуясь более точным методом, удалось показать [144], что до длин волн 4 или $5\text{ }\mu$ можно обнаружить лишь незначительное изменение спектра лучей, проходящих через желтые стекла (содержащие Ce_2O_3 или U_3O_8) и зеленые стекла (содержащие Ce_2O_3 или V_2O_5), по сравнению с прошедшими через красные стекла (содержащие MnO).

Однако добавка некоторых веществ может полностью изменить свойства стекла в инфракрасной области и привести к появлению полос поглощения. Именно так обстоит дело с синими стеклами, содержащими CoO или CuO (рис. 209), и с красными стеклами, содержащими NiO . Стекла, содержащие дидимий, обнаруживают наряду с другими достаточно резкие полосы при $0,744$, $0,7920$ и $0,8625\text{ }\mu$. Иногда, помимо четко ограниченных зон пропу-

скания, применение окислов приводит к общему уменьшению пропускания в близкой инфракрасной области (случай с окислами двух- и трехвалентного железа). Достаточно, например, содержания

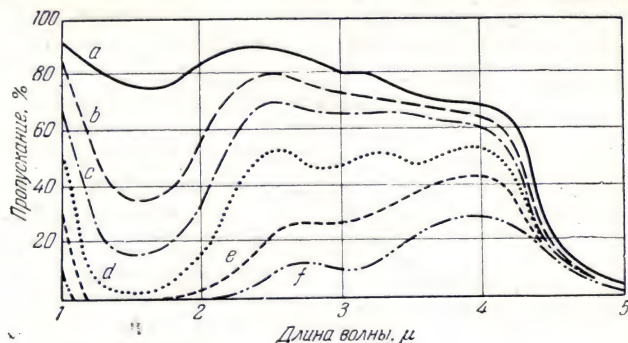


Рис. 209. Пропускание окрашенных стекол состава 82% ($\text{SiO}_2 + \text{CoO}$), 18% Na_2O при толщине 1 мм: кривая — 0,1% CoO ; b — 0,5% CoO ; c — 1% CoO ; d — 2% CoO ; e — 4% CoO ; f — 8% CoO [144].

порядка 2% Fe_2O_3 , чтобы оказать чрезвычайно сильное влияние в области 1—5 μ (рис. 210). Как было показано при рассмотрении вопроса о фильтрах (см. рис. 90, стр. 173), можно получить

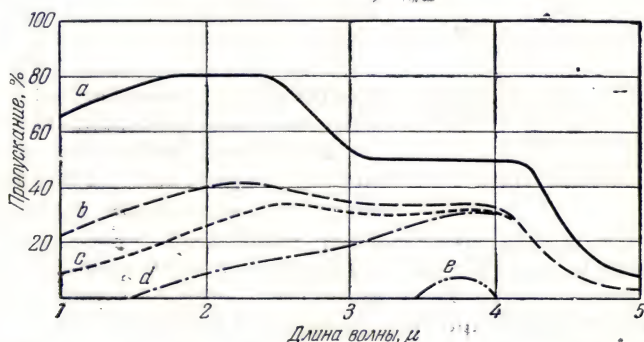


Рис. 210. Пропускание окрашенных стекол состава 82% ($\text{SiO}_2 + \text{FeO}$) при толщине 1 мм: кривая a — 0,1% FeO ; b — 1% FeO ; c — 2% FeO ; d — 4% FeO ; e — 16% FeO [144].

стекла, полностью задерживающие инфракрасные лучи и в то же время пропускающие значительную часть видимых лучей.

Стекла, содержащие борную кислоту, представляют интерес вследствие их дисперсии в инфракрасной области, значительно

большой, чем у других стекол. Это явление объясняется присутствием полос поглощения, представленных на рис. 211, которые препятствуют применению высокого содержания B_2O_3 [145].

До настоящего времени проведено весьма ограниченное число исследований, посвященных изменению инфракрасных спектров поглощения стекол в зависимости от температуры. Этот вопрос, тем не менее, представляет важное значение с точки зрения техно-

логии производства стекла: с одной стороны, для выяснения постепенных изменений в числе и положении максимумов поглощения, которые указывают на изменение химического строения, и, с другой стороны, в связи с изменением поглощения при повышении температуры.

В 1948 г. Эшер-Деривьер показал, что характеристическая полоса железа смещается при 500° к $1,25 \mu$ и при 600° к $1,40 \mu$; возможно, что это смещение сопровождается расщеплением линий. При повышении температуры важные изменения наблюдаются и в спектральной области между $1,7$ и $2,2 \mu$. При 650° появляется новый максимум около $1,95 \mu$. Результаты измерений, проведенных Хавенсом на расплавленных стеклах в виде тонкой пленки между двумя платиновыми проволочками, можно считать лишь предварительными.

Вещества, входящие в биологические системы. Серьезная трудность исследования заключается в

этом случае в том, что большая часть этих веществ находится в биологических системах и организмах в виде водных растворов. Мы уже видели, что вода является одним из веществ, наименее прозрачных в инфракрасной области. Ее применение в качестве растворителя, как правило, невозможно, так как при длинах волн более $1,5 \mu$, например, собственное поглощение воды полностью маскирует характеристические полосы спектра растворенного в ней вещества. В связи с этим пытались использовать другие растворители (бензол, хлороформ, пиридин и т. д.). В частности, Меркельбах [13] таким способом исследовал спектры различных гемохромогенов, аминокислот, холестерина и т. д. в области до $2,5 \mu$. Тем не менее, нет никаких сомнений, что собственное поглощение растворителя остается весьма заметным (рис. 212).

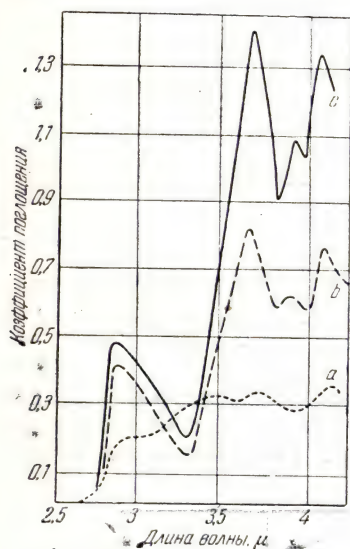


Рис. 211. Поглощение стекол с различным содержанием окиси бора:

a — 3%; b — 12%; c — более высокое содержание [145].

Другой способ преодоления этой трудности, который использовали в работах Влес, Гейнц [146, 147], а затем Ленорман [148], заключается в осаждении тонкого слоя исследуемого вещества

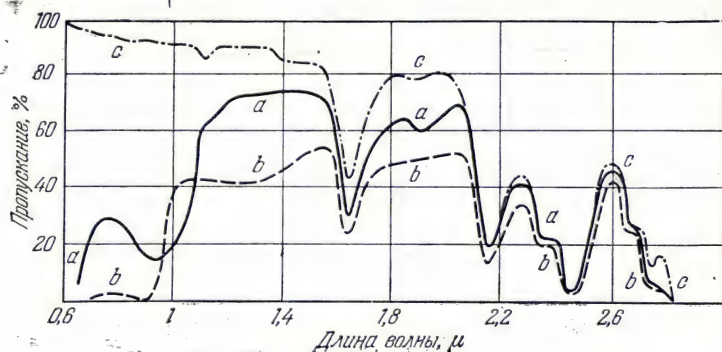


Рис. 212. Поглощение гемина и гемохромогена:

a — 1 мл 1%-го раствора гемина в пиридине + 0,1 мл пиридина; *b* — гемохромоген, 1 мл 1%-го раствора гемина в пиридине + 0,1 мл 0,39%-го раствора аскорбиновой кислоты в пиридине; *c* — чистый пиридин; толщина кювет 1,013 мм [13].

методом испарения на каком-либо носителе, прозрачном в изучаемой области. Это вещество, разумеется, не находится в образце в таких же условиях, как в организме, но, тем не менее, резуль-

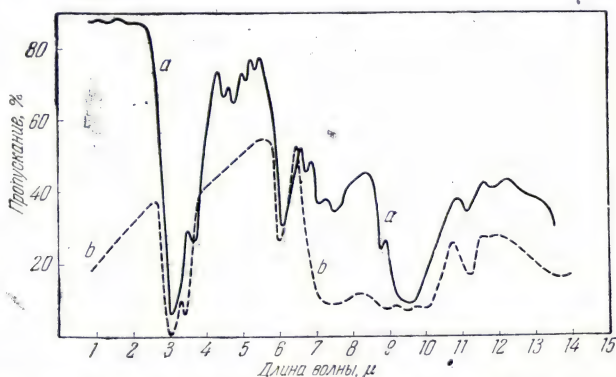


Рис. 213. Пропускание целлофана (кривая *a*) и стебля *Phytolacca decandra* L. (кривая *b*) [149].

таты, полученные на белках, полипептидах аминокислот (обычно в области между видимой и 9 μ, в отдельных случаях до 14 μ), представляют весьма значительный интерес. И в этом случае можно воспользоваться методом порошков, который фактически дает

лучшие результаты, требуя в то же время практически ничтожного количества вещества (в некоторых случаях менее 0,1 мг).

Общие выводы о применении метода инфракрасной спектроскопии. Полосы поглощения четко выражены даже в спектрах

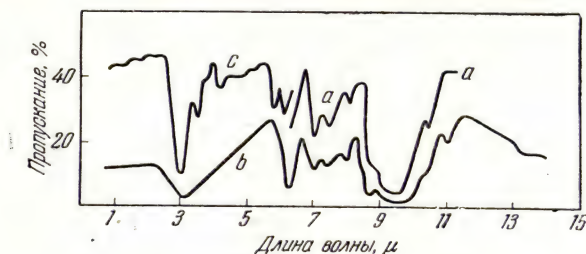


Рис. 214. Пропускание луковичной кожуры:

a и *b* — внешние слои; *c* — тонкая мембрана, находящаяся в молодой луковице между чешуйками [149].

веществ весьма сложного и во многих случаях неизвестного строения. Наиболее типичными примерами могут служить спектры хитина, хлорофилла (см. рис. 38, стр. 77), веществ, содержащих целлюлозу, например целлофана (рис. 213), тонких срезов или тонких растительных тканей, например кожуры лука (рис. 214). Интересные результаты были получены во всем инфракрасном спектре, но исследование можно ограничить сравнительно узкими пределами.

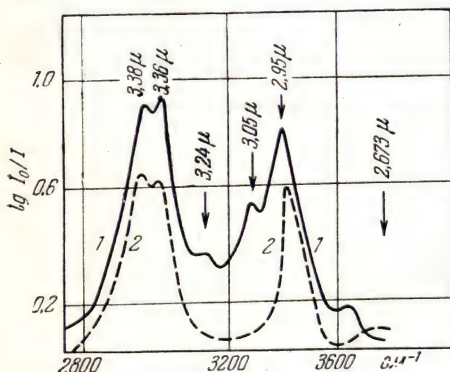


Рис. 215. Поглощение этилового эфира глицилглицина в четыреххлористом углероде:

1 — насыщенный раствор, около 0,05 M в кювете толщиной 0,640 см; 2 — раствор 0,008 M в кювете толщиной 2,532 см [150].

при помощи фотометода (см. стр. 65). В той же области, и особенно вблизи 3 μ, белки дают весьма важные результаты. Здесь необходимо снова подчеркнуть важность применения аппаратуры, обладающей достаточной дисперсией для разрешения полос

В близкой инфракрасной области (см. рис. 31) обнаруживаются весьма четкие различия между оксигемоглобином и карбоксигемоглобином. Первый поглощает значительно сильнее, чем второй, что позволяет непосредственно различать их даже

спектра. В противном случае спектры могут обнаруживать наличие максимума, но при работе с достаточно сложными веществами интерпретация полученного спектра оказывается невозможной и изменения или смещение полос при сравнении одного вещества с другим, как правило, не дает ничего нового.

Это положение иллюстрируется рис. 215. В сравнительно узком спектральном интервале имеются многочисленные максимумы

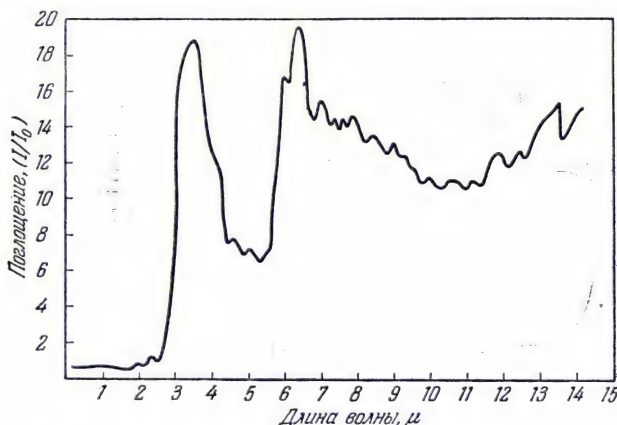


Рис. 216. Поглощение альбумином кровяной сыворотки (сухая пленка) [146, 147].

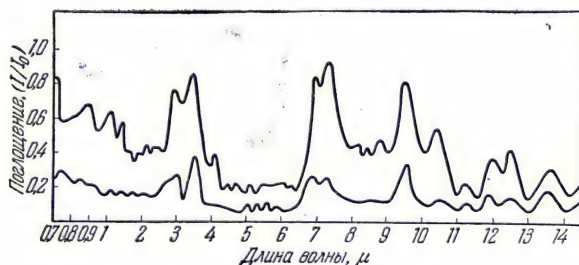


Рис. 217. Поглощение холестерином (сухая пленка) [146].

поглощения, однако отнесение их к определенным химическим группам оказывается весьма нелегким. Действительно, указывали, что желатин, например, дает полосы, близкие к полосам монозамещенных амидов $R-C(=O)-N(=O)-R'$ (см. стр. 545). Вследствие



трудности выбора растворителей для исследования белков наиболее широко применяются методы, которые позволяют проводить

исследования в твердом состоянии (метод порошков или метод сухой пластинки).

В области больших длин волн наибольший интерес представляют спектры альбумина кровяной сыворотки и холестерина (рис. 216 и 217). Гейнц пытался анализировать спектры столь сложных соединений, как оксигемоглобин, путем сопоставлений их со спектрами других веществ. По-видимому, эти исследования

необходимо систематически продолжать при помощи аппаратуры с большой дисперсией.

Из наших работ заимствован рис. 218, на котором показаны спектры глюкозы и адреналина, которые, как нам кажется, указывают направление дальнейших исследований.

Спектр белков в области 4—8 μ явился в последнее время предметом глубокого изучения Ленормана [148], который пользовался аппаратурой, дающей значительно большую дисперсию, чем применявшаяся другими исследователями (рис. 219). Все исследованные вещества обнаруживали приближи-

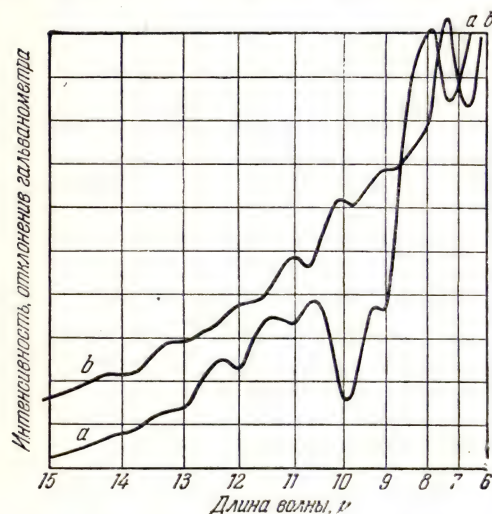


Рис. 218. Непосредственная запись спектров глюкозы (кривая *a*) и адреналина (кривая *b*) в порошке (по Леконту).

тельно одинаковые спектры с максимумами (в μ) при 6,02 (*F*), (6,41, 6,57) (*F*), 6,84 (*m*), 7,15 (*m*) и в отдельных случаях между 7,40 и 7,50 (*aF*) μ . Эти результаты свидетельствуют о важном влиянии пептидной связи (в противном случае максимумы изменялись бы при изменениях аминокислотного состава и различного рода денатурации аминокислот, которая, за исключением гидролиза, не оказывает никакого влияния).

Для проверки этой гипотезы в той же инфракрасной области был исследован ряд сильно различающихся пептидов (рис. 220). Пептиды с длинной цепью давали спектры, близкие к спектру белков. Несмотря на некоторые различия спектры ди- и трипептидов обнаруживают многочисленные аналогии со спектрами поглощения белков. Эти изменения спектров относятся главным образом к переменному соотношению числа амидных и карбоксильных групп, с одной стороны, и замещенных амидных групп, с другой стороны. Именно амидная функциональная группа и является

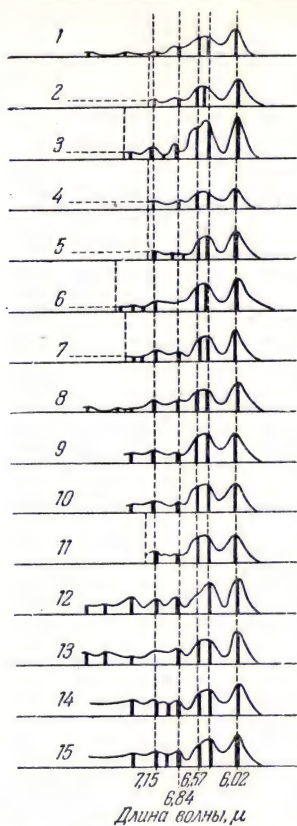


Рис. 219. Поглощение чистыми белками [148].

1—сульфат кнпринина; 2—кристаллический альбумин кровяной сыворотки лошади; 3—белок кровяной сыворотки лошади; 4—адестин; 5—курбунтин кристаллический; 6—фазеолин; 7—глобулин P_2 кровяной сыворотки лошади; 8—обезжиренные белки кровяной сыворотки кролика; 9—сухая пленка белков (обезжиренных) кровяной сыворотки кролика; 10—белки кровяной сыворотки кролика, обработанные кипящим спиртом; 11—обезжиренные белки кровяной сыворотки кролика после 5 мин. кипячения в 2%-м хлористом натре; 12—желатин; 13—формолированный желатин; 14—желатин, обработанный бихроматом; 15—обработанный бихроматом желатин, облученный ультрафиолетовым светом.

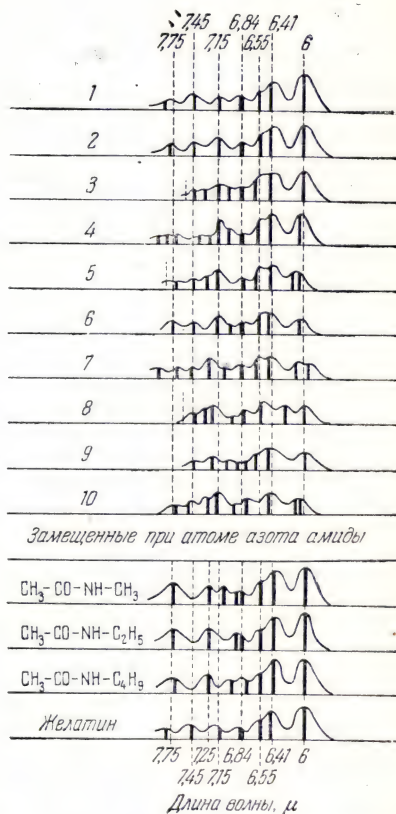
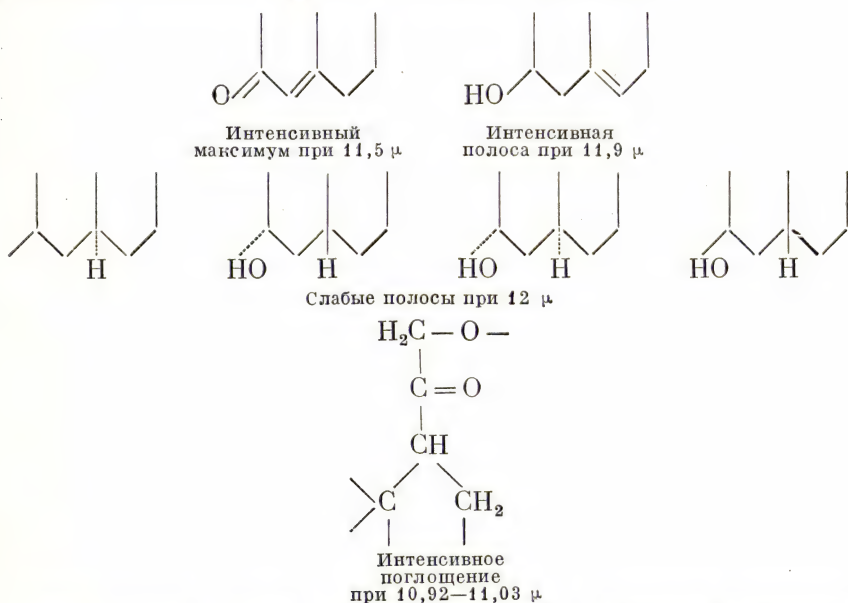


Рис. 220. Поглощение пептидами [148].

1—желатин; 2—пептон Витте; 3—пептон натурального шелка; 4—диглицилглицин; 5—*l*-лейцилдигглицин; 6—*d, l*-лейцилдигглицин; 7—*d, l*-аланилдигглицин; 8—*d, l*-лейцилглицин; 9—*l*-глицилтирозин; 10—глицилглицин.

определяющим фактором в спектрах протидов, что доказывается сходством результатов. Однако отсутствие полосы при $5,80 \mu$, свидетельствующей о присутствии радикала $C=O$, указывает на некоторую особенность строения.

В США Фурхготт, Розенкранц и Шорр провели в 1947 г. детальные исследования многочисленных биологических веществ: андрогенов и различных стеролов, эстрогенов, прогестерона и производных групп прегнана, гормонов коры надпочечников и т. д. Даже для сравнительно сложных производных инфракрасные спектры позволяют получить интересные данные, дающие возможность идентифицировать отдельные вещества и обнаружить характеристические структурные группы. Для наиболее простых групп (OH , $C=O$ и т. д.) эти результаты вполне естественны; однако одновременно появляются и полосы поглощения, характеризующие значительно более сложные структуры:



Применение инфракрасных спектров к контролю веществ. Сравнение спектров позволяет, например, контролировать тождество двух продуктов, полученных разными способами. Синтез таких веществ, как витамины, гормоны, красящие вещества группы хлорофилла и т. д., как правило, весьма длителен и трудоемок, и никогда нельзя быть уверенным в том, что проводимая реакция протекает в требуемом направлении. Поскольку известно автору, применение инфракрасных спектров для контроля производства фармацевтических препаратов еще не практикуется, хотя это

вполне возможно. По сравнению с другими методами анализа, возможность применения которых, конечно, полностью сохраняется, инфракрасная спектроскопия имеет ряд преимуществ. Важнейшие из них следующие: *испытание проводится на веществах точно в том состоянии, в котором они содержатся в системе; спектр точно отражает все изменения молекулярной структуры.* Следует лишь указать, что в некоторых случаях инфракрасный метод чрезвычайно чувствителен, вследствие чего влияние даже следов загрязняющих примесей может оказаться сильно преувеличенным.

При помощи метода порошков можно непосредственно установить идентичность или различие веществ (рис. 224) [151]. Напри-

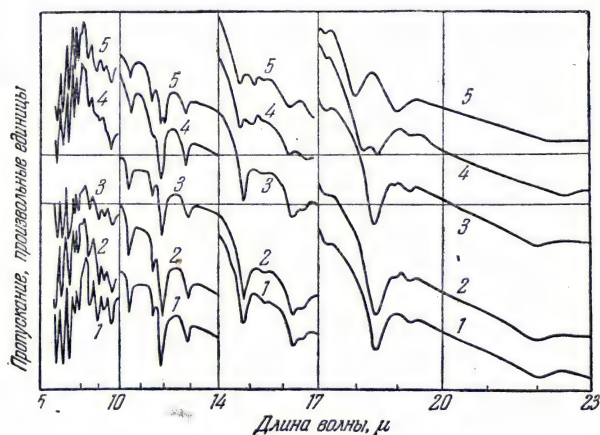


Рис. 224. Пропускание цистинов в порошке:
1—*l*-цистин; 2—*d*-цистин; 3—смесь *l*- и *d*-цистинов;
4—*d,l*-цистин; 5—мезоцистин [151].

мер, спектры право- и левовращающего цистинов различного происхождения обнаруживают довольно значительное сходство; химический анализ этой пары веществ был бы чрезвычайно трудоемким. С другой стороны, *d,l*-цистин дает спектр, соответствующий другому молекулярному строению, отличающемуся от рассмотренных выше; следовательно, он не представляет собой смеси двух оптически активных форм. Как и следовало ожидать, оптически неактивная форма (мезоцистин) дает совершенно иной спектр. Такие же результаты были получены для пяти других аминокислот и подтверждаются данными, полученными при помощи других физических методов (например, измерением поверхностного натяжения).

Дамон и Сюзерленд показали в 1947 г. применимость инфракрасного метода для сравнения спектров естественного и синтетического полипептидов (например, кератина).

Работа Барнеса и др. [152] показывает возможность применения инфракрасных спектров для изучения пенициллинов *G*, *F*, *X*, *K* и амилпенициллина в виде кристаллических натриевых солей. Прежде всего, укажем, что существует зависимость между поглощением при 1770 см^{-1} и биологической активностью. Наконец, для каждого вида пенициллина можно обнаружить характеристические длины волн: *K*— 1330 см^{-1} , *F*— 971 см^{-1} , *X*— 831 и 1220 см^{-1} , *G*— 703 см^{-1} , амилпенициллин— 715 и 1166 см^{-1} ; аланин характеризуется полосой при 851 см^{-1} .

Можно также количественно определить содержание пенициллина *G* в аланине, пенициллина *F* в пенициллине *G*, пенициллина *X* в пенициллине *G* и т. д. Аномальные результаты, полученные с натриевой солью пенициллина *G*, объясняются ориентацией молекул. Если ориентации не существует, можно повернуть препарат в плоскости на некоторый угол, не обнаруживая изменений в области спектра около 805 см^{-1} . При ориентированных слоях, наоборот, многократное повторение этой операции обнаруживает важные изменения в той же области спектра. Это явление не воспроизводится для всех полос поглощения; например, оно отсутствует при 900 см^{-1} .

Дальше будут приведены другие примеры применения инфракрасных спектров для количественного определения биологических веществ. Даже если составные части смеси неизвестны, инфракрасный спектр позволяет прийти к интересным выводам.

На рис. 222 показаны спектры поглощения кровяной сыворотки человека. Кривая *b* представляет спектр сыворотки больного туберкулезом, кривые *a* и *c* — спектры сыворотки больного раком прямой кишки, полученные с двухмесячным интервалом (29 марта и 21 мая). Весьма интересно проследить изменения спектра в этом интервале. Полоса при $4,8\text{ м}$, наблюдаемая на кривой *a*, на кривой *c* исчезла. Интенсивность полосы при $6,4\text{ м}$ (кривая *a*) значительно изменилась, а интенсивность полосы $7,2\text{ м}$ снизилась практически до нуля. Общий характер спектра в области $7,5\text{—}7,6\text{ м}$ для кривых *a* и *c* совершенно различен. Сравнивая эти результаты с результатами, полученными для сыворотки нормального человека, Гейнц показал также заметные изменения, обнаруживаемые на этих кривых. Можно ожидать, что эти результаты будут иметь важное значение с физиологической точки зрения. Они весьма легко могут быть получены при помощи тонкого сухого слоя сыворотки, осажденного методом испарения на слюдяную пластинку. При применении спектрографа с большой дисперсией точность метода возрастает.

На рис. 223 показаны результаты исследования, проведенного автором совместно с Дюбуиссоном и Монье [153] на высушенной в соответствующих условиях и измельченной в порошок мышечной ткани лягушки. Кривая 1 относится к нормальной мышце в несокращенном состоянии, кривая 2 — к мышце, отравленной моно-

иодуксусной кислотой (концентрация 0,0001) и возбужденной в изометрических условиях, кривая 3 — к отравленной мышце, возбужденной в изотонических условиях, кривая 4 — к неинтоксигированной мышце, утомленной в изотонических условиях. Инфракрасные спектры и в этом случае позволяют установить отсутствие различий между нормальной мышцей в состоянии покоя (не сокращенной) и

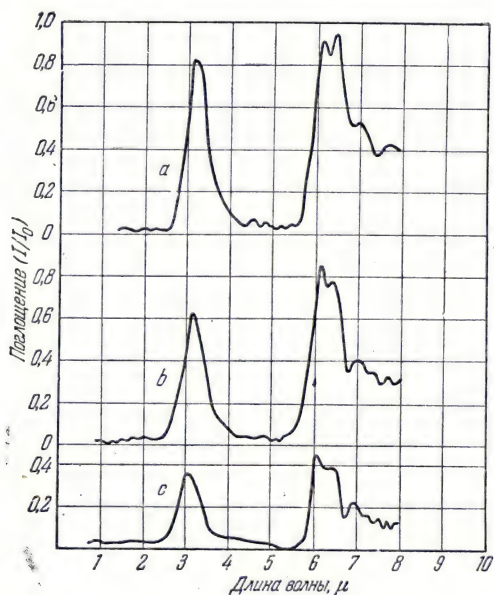


Рис. 222. Запись спектров поглощения кровяной сыворотки человека (сухой слой) [147].

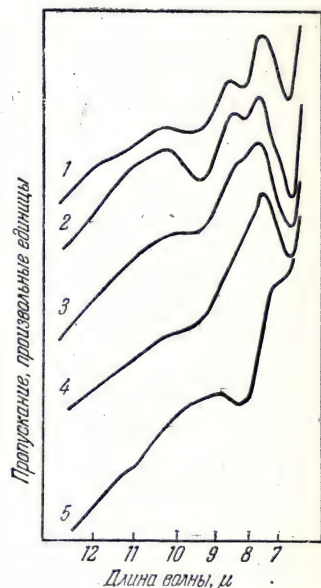


Рис. 223. Запись спектров, полученных для мышцы лягушки, высушенной и растертой в порошок, в различных состояниях возбуждения (кривые 1—4) и со слоем миозина (кривая 5) [153].

мышцей, утомленной до истощения (интоксигированной или неинтоксигированной) в условиях, когда мышца поддерживалась в изометрическом состоянии. Если мышца могла свободно сокращаться во время стимулирования, то спектр обнаруживает существенные изменения. Не входя в объяснения этих результатов, можно видеть, что метод инфракрасных спектров позволяет контролировать изменения относительных количеств аминокислот, содержащихся в мышце в указанных различных состояниях. И в этом случае чрезвычайно важным преимуществом является возможность проведения измерения на порошке с применением весьма малых количеств вещества. Кривая 5 относится к тонкой пластинке миозина, и в сопоставлении с прочими результатами исследования обнаруживает ряд интересных зависимостей.

Инфракрасный метод позволяет, по-видимому, дополнить результаты, получаемые другими физическими или физико-химическими методами при идентификации некоторых компонент мочи (например, характер жиров). Трудность заключается в том, что в единичном образце мочи изучаемые стеролы содержатся в весьма малых количествах. Поэтому соединяют большое число образцов, дающих сходные инфракрасные спектры.

Применение инфракрасных спектров для изучения гомологов и изомеров. На рис. 224 приведены результаты, полученные для некоторого числа гомологов алифатических насыщенных кислот.

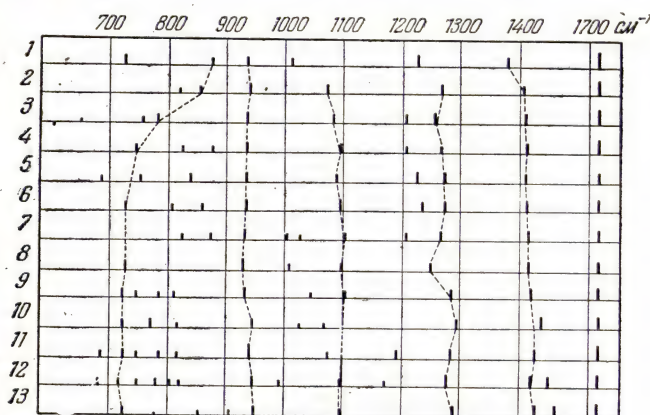


Рис. 224. Положение и интенсивность полос поглощения в спектрах алифатических насыщенных кислот (по Кобленцу и Леконту):

1—уксусная; 2—пропионовая; 3—масляная; 4—валериановая;
5—изовалериановая; 6—капроновая; 7—изокапроновая;
8—каприловая; 9—каприновая; 10—лауриновая; 11—миристиновая; 12—стеариновая; 13—церотиновая.

В положении максимумов поглощения существуют весьма четко выраженные закономерности, которые могут, между прочим, служить для характеристики этих веществ. Однако при переходе от одного соединения к другому вторичные полосы не совпадают. Некоторые из них изменяются при переходе к высшим гомологам лишь весьма незначительно; другие же непосредственно зависят от числа углеродных атомов в цепи. Если желают ограничиться приблизительной классификацией в данном гомологическом ряду, то можно рассматривать лишь положение последней полосы поглощения вблизи 14μ , которая с возрастанием числа углеродных атомов, содержащихся в цепи, закономерно смещается в сторону увеличения длины волны.

На рис. 225 представлена непосредственная запись спектров гликокола и аланина. Эти вещества различаются лишь на одну

метиленовую группу CH_2 , но, тем не менее, спектры их глубоко различны. Более сложная аминокислота также дает иной спектр.

Инфракрасные спектры позволяют весьма легко различать индивидуальные изомеры. Капроновые кислоты резко различаются по величине пропускания в инфракрасной области около 11μ (рис. 226). В области меньших длин волн спектры обнаруживают значительное сходство, обусловленное наличием общей кислотной функциональной группы. Спектры позволяют сразу установить степень разветвленности углеродной цепи кислоты по положению последней полосы поглощения около $13,9\text{--}14 \mu$. В таблице, представленной на рис. 224, показано, какие полосы отсутствуют в спектрах изовалериановой и изокапроновой кислот, а также указанные полосы, имеющиеся в спектрах всех остальных

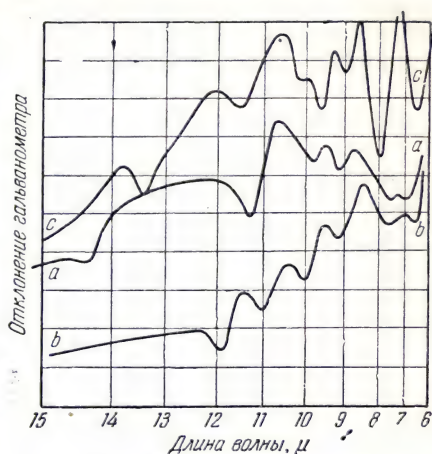


Рис. 225. Непосредственная запись спектров гликолевой (кривая *a*), аланина (кривая *b*) и сложной аминокислоты (кривая *c*) [154].

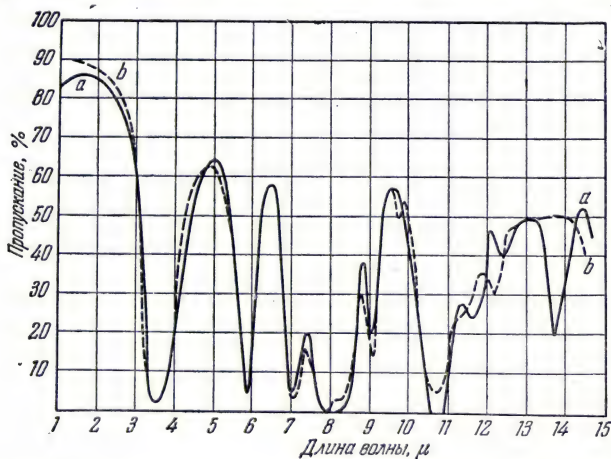


Рис. 226. Пропускание капроновой (кривая *a*) и изокапроновой (кривая *b*) кислот при толщине слоя $0,01 \text{ мм}$ [124].

кислот; эти данные выявляют ряд закономерностей.

Рис. 227 относится к четырем стереоизомерам окси-3-кето-17-стерола, растворенным в сероуглероде. Соответствующие спектры обнаруживают замечательные различия, отражая тем самым сложность исследуемых продуктов.

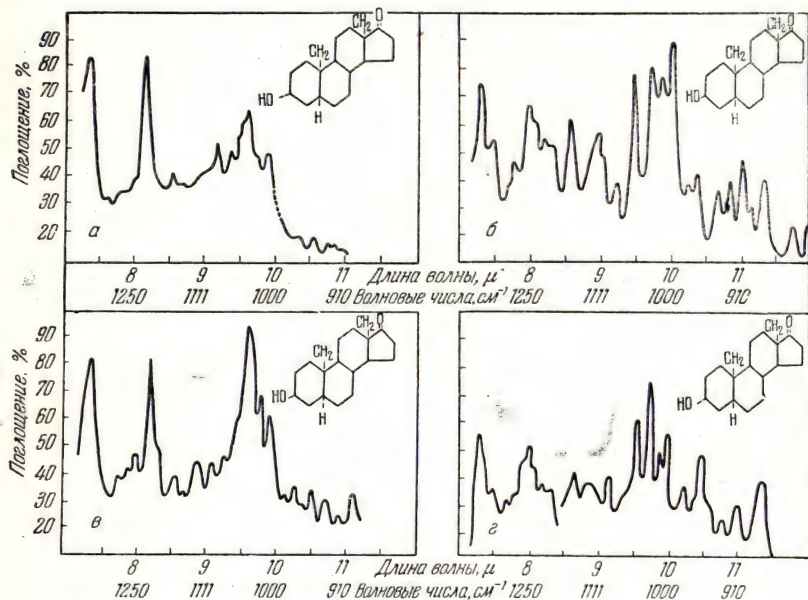


Рис. 227. Спектры поглощения четырех изомерных стеролов [155]: а — этиохолан-3(α)-ол-17-он (в сероуглероде); б — андростан-3(β)-ол-17-он (в сероуглероде); в — андростан-3(β)-ол-17-он (в сероуглероде); г — этиохолан-3(β)-ол-17-он (в сероуглероде).

В заключение следует отметить, что методы инфракрасной спектроскопии позволяют исследовать в твердом состоянии вещества, связанные с деятельностью человеческого организма. При этом инфракрасные спектры поглощения могут служить для точного исследования молекулярного строения сложных веществ.

ПРИМЕНЕНИЕ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ К ИССЛЕДОВАНИЮ СМЕСЕЙ

При решении указанной задачи обычно применяют спектральное разложение. Это — общий метод, на котором мы главным образом и остановимся. Однако в рассматриваемой области применяется также избирательное поглощение без разложения, как это будет показано в следующем параграфе.

Анализ смесей методом разложенного излучения. Мы последовательно рассмотрим в общем виде принцип, на котором основан этот метод, его быстроту и его аналитические возможности (т. е. точность и количество определяемых компонент). Далее мы перейдем к различным областям применения.

Принцип метода. При наличии в смеси нескольких компонент, не реагирующих друг с другом и не образующих между собой молекулярных комплексов, результирующий спектр представляет собой наложение спектров компонент. Отсюда вытекает, что важнейшей предпосылкой для аналитического применения инфракрасного излучения является весьма точное знание спектров возможно большего количества чистых веществ. Если обратиться к одной лишь области углеводов, то в США крупные химические лаборатории задались целью систематического приготовления сотен и даже тысяч эталонов, представляющих отдельные ряды (алифатический, ароматический и т. д.). Общеизвестны трудности, которые встречаются на пути приготовления наборов тщательно очищенных изомеров и гомологов. Метод сравнения, который мы рассмотрим в дальнейшем, позволяет отчасти убедиться в том, что речь идет о веществах вполне определенного состава даже и тогда, когда их спектр измеряется впервые.

Далее, стремятся охарактеризовать каждую компоненту одной или несколькими полосами поглощения, которые выбирают с таким расчетом, чтобы они находились в области, где остальные компоненты «прозрачны». Как правило, строго выполнить это условие невозможно, и поэтому приходится прибегать к компромиссному решению. Предпочтительнее охарактеризовать компоненту относительно слабой полосой поглощения, которая находилась бы в области, где остальные компоненты не имеют полос поглощения, чем пользоваться сильной полосой, которая могла бы наложиться на характерные полосы, служащие для идентификации других веществ. Успех этого метода зависит, конечно, от выбора характерных максимумов поглощения, а также от точности, с которой определяются коэффициенты поглощения. Здесь важнейшую роль играет выбор толщины кюветы и концентрации исследуемых веществ.

На стадии *качественных* или *полуколичественных* измерений довольствуются регистрацией таких характерных максимумов и приближенно измеряют их относительные интенсивности. Для перехода к *количественным* измерениям, если речь идет лишь о двухкомпонентной смеси, выбирают характерную («ключевую») полосу, у которой измеряют ординаты A и B . Далее строят график зависимости отношения $\frac{B-A}{A}$ или $\frac{B-A}{B}$ от концентрации анализируемого вещества. Пользуясь полученной кривой (рис. 228), можно легко определить искомый состав смеси. Существует метод, кото-

рый позволяет избежать погрешностей, часто вызываемых изменениями испускания источника между моментом записи спектра источника и моментом записи спектра поглощения. Это — разработанный Райтом метод «основных линий», в котором кривая па-

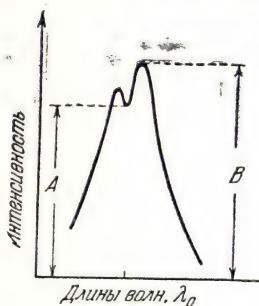


Рис. 228.

дающей энергии принимается в виде произвольно, но раз навсегда заданной прямой. В одном из случаев (рис. 229, а) [156] в качестве такой прямой была выбрана касательная к кривой пропускания, проведенная через две точки, соответствующие максимумам пропускания; в другом (рис. 229, б) — соединяют прямой две произвольные точки, лежащие по обеим сторонам длины волны максимума λ_0 и соответствующие длинам волн λ_1 и λ_2 . Таким образом определяют условное поглощение B/A , условное пропускание C/A и условную эк-

стинкцию $\lg C/A$, график изменения которых строят в функции концентрации.

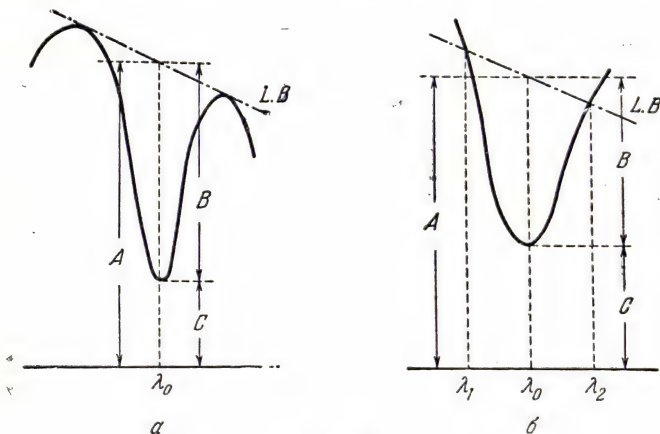


Рис. 229.

При наличии нескольких компонент для каждой из них a , b , c , ... и соответствующего монохроматического излучения применяют закон Бера

$$I_1 = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon_{\nu_i} C_i l},$$

где I_1 и I_0 — значения интенсивности света до и после поглощения; ε_{ν_i} — коэффициент поглощения компоненты i при частоте ν ; C_i — ее концентрация; l — толщина кюветы.

Тогда измеренное пропускание смеси $\frac{I_1}{I_0}$ в рассматриваемой частоте ν может быть представлено в виде выражения

$$\lg\left(\frac{I_1}{I_0}\right)_\nu = -l(\varepsilon_{\nu_a}C_a + \varepsilon_{\nu_b}C_b + \dots).$$

Другими словами, можно сказать, что для рассматриваемого излучения оптическая плотность D является суммой плотностей компонент

$$D_\nu = d_{\nu_a} + d_{\nu_b} \dots$$

Это выражение удобно записать в виде

$$D_\nu = \gamma_{\nu_1}C_a + \gamma_{\nu_2}C_b + \dots,$$

если ввести эффективный коэффициент ослабления

$$\gamma_{\nu_i} = \varepsilon_{\nu_i}l.$$

Принимается, что и в тех случаях, когда одна или несколько компонент не подчиняются закону Бера, эти формулы остаются пригодными, при условии внесения необходимых поправок для вычисления соответствующих значений ε_i или γ_i (см. по этому поводу [157]).

Выбирая иные частоты ν' , ν'' , ... и зная заранее значения ε_{ν_a} , ..., ε_{ν_i} , ... или γ для каждой компоненты, можно составить столько уравнений, сколько окажется необходимым для вычисления неизвестных концентраций C_a , C_b , ..., C_i . Такая задача, которая весьма проста с теоретической точки зрения, значительно более сложна с точки зрения экспериментальной вследствие погрешностей в значениях ε_{ν_i} для каждой из частот ν , ν' , ν'' , ... Такая погрешность объясняется рассеянием света в спектрографе, недостаточной дисперсией последнего, применением щелей большой ширины и т. д. На рис. 230 и 231 показано изменение поглощения (в зависимости от давления и ширины щели) и представлены погрешности, вызванные помехами от рассеянного излучения. При этом возникает вопрос, следует ли вычислять оптические плотности по интенсивности максимумов или же по площади полос поглощения. Оказывается, что определения первого типа обычно достаточно, если такие эффекты, как ассоциация молекул, не вызывают ненормального и подчас несимметричного уширения полос или же если вращательная структура (в тех случаях, когда ее удается разрешить) не обнаруживает ненормального изменения с давлением и концентрацией.

Рассмотрим случай трех компонент. Подлежащие решению в этом случае уравнения имеют вид

$$\begin{aligned} D_1 &= \gamma_{11}c_1 + \gamma_{12}c_2 + \gamma_{13}c_3, \\ D_2 &= \gamma_{21}c_1 + \gamma_{22}c_2 + \gamma_{23}c_3, \\ D_3 &= \gamma_{31}c_1 + \gamma_{32}c_2 + \gamma_{33}c_3. \end{aligned} \quad (1)$$

В этих уравнениях величины c_1 , c_2 и c_3 неизвестны. Величины же γ_i получаются из градуировочных кривых, снятых для

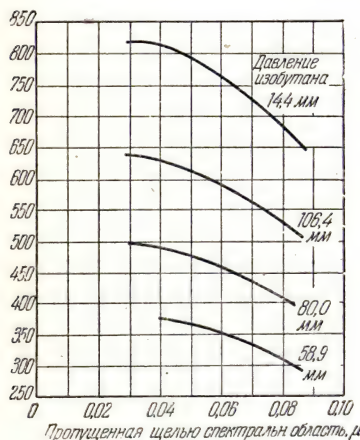


Рис. 230. Изменение поглощения в полосе 8,58 μ изобутана в зависимости от ширины щели спектрографа и значения давления [158].

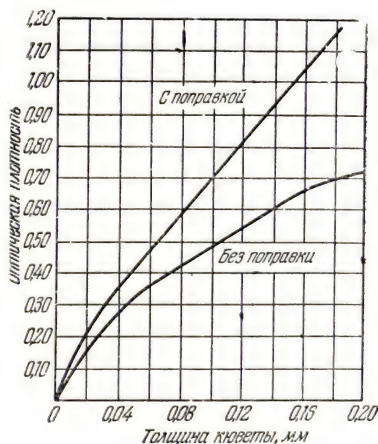


Рис. 231. Влияние поправки, учитывающей рассеяние, на данные о поглощении n-гексаном излучения с длиной волны 13,80 μ [158].

чистых компонент. При надлежащем выборе полос поглощения коэффициенты γ_{11} , γ_{22} и γ_{33} будут иметь большие значения, чем остальные.

Для вычисления пользуются методом последовательных приближений. Отбрасывая в каждом уравнении наименее значительные члены, получают систему

$$\begin{aligned} D_1 &= \gamma_{11}c_1, \\ D_2 &= \gamma_{22}c_2, \\ D_3 &= \gamma_{33}c_3. \end{aligned}$$

По этим уравнениям определяют в первом приближении значения c_1 , c_2 и c_3 . Пользуясь найденными значениями c_2 и c_3 ,

можно по уравнению (1) оценить влияние, оказываемое на D_1 компонентами 2 и 3. Вычитая эту величину из измеренного значения D_1 , получают его исправленное значение, а затем те же действия повторяют над величинами D_2 и D_3 . Исходя из новых значений D , определяют второе приближение для c_1 , c_2 и c_3 , и т. д.

Приведенная выше система уравнений была решена по методу, который предложил Кроут, исходя из уравнений

$$c_1 = \delta_{11}D_1 + \delta_{12}D_2 + \delta_{13}D_3,$$

$$c_2 = \delta_{21}D_1 + \delta_{22}D_2 + \delta_{23}D_3,$$

$$c_3 = \delta_{31}D_1 + \delta_{32}D_2 + \delta_{33}D_3,$$

где коэффициенты δ представлены как функции от γ . Если поглощение строго следует закону Бера, можно сразу получить правильные значения c . В противном случае следует пользоваться значениями γ , которые уже нельзя считать независимыми от концентрации, и надо построить кривые, представляющие для каждой компоненты отклонения от закона Бера. Исходя из приближенных значений концентраций и кривых, дающих разности оптической плотности, можно получить новые, исправленные значения D , которые приводят к лучшим приближениям для концентраций в указанных выше уравнениях.

Однако в общем случае решение n линейных уравнений является сложной задачей. Упростить эту задачу можно, пользуясь электронно-вычислительными машинами. Последние представляют собой совокупность электрических контуров, содержащих емкости и сопротивления, которым придают значения, равные коэффициентам уравнений. При пропускании через всю систему тока высокой частоты, варьируют сопротивления и емкости другой совокупности контуров до тех пор, пока не будет достигнут резонанс; в этот момент достаточно произвести отсчет положения ручек управления сопротивлениями и емкостями, чтобы получить решения уравнений.

Для проверки того, что сумма процентных содержаний компонент действительно равна 100, весьма целесообразно измерять не относительные, а абсолютные интенсивности полос. Последние при работе с достаточно высокой разрешающей способностью определяются с точностью не менее 1%. Двухлучевые спектрографы нового типа записывают эти значения автоматически.

Можно показать, что в случае, когда пропускание $T = \frac{I_1}{I_0}$ равно e^{-1} (т. е. 37%), прирост dT приводит к минимальному изменению, равному $\frac{dC}{C}$. Другими словами, в этих условиях величина $\frac{1}{C} \frac{dC}{dT}$

проходит через минимум. Если сильное поглощение свойственно лишь одной компоненте, то наилучшие результаты будут получены при такой толщине слоя l , при которой пропускание близко к 37%. Если имеется несколько компонент, то, поскольку величина $\frac{1}{C} \frac{dC}{dT}$ в зависимости от T изменяется медленно, уменьшение точности оказывается незначительным, если T выбрать в пределах от 25 до 50%.

Быстрота определения. Если речь идет лишь об установлении наличия или отсутствия некоторых веществ, то искомый результат (в количественном или качественном отношении) получается быстро, за несколько минут, так как часто оказывается достаточным измерить поглощение инфракрасного излучения лишь в очень узкой спектральной области, или даже при одной или нескольких характерных длинах волн.

Когда речь идет о смесях, время, необходимое для получения результата, естественно, зависит от состава. Приведем, в качестве примера (со всеми необходимыми оговорками) сравнительную табл. 21, составленную Суини для случаев, представляющих особый практический интерес.

Таблица 21

Исследованные смеси	Затраченное время, часы	
	метод инфракрасной спектроскопии	другие методы
Общее содержание алканов и алкенов C_4 . . .	1	3
<i>n</i> -бутан и изобутан . .	0,25	0,5
<i>n</i> -пентан и изопентан . .	0,167	5
Алканы C_3 , C_4 и C_5 . . .	0,75	5
» C_6	6	(200)
» C_7	6	(200)
» C_8	2	(200)
Алкены C_4	3	10

Возможности метода. В данном случае, как и при исследовании чистых веществ, не следует пренебрегать другими методами: химическим анализом, спектроскопией в ультрафиолетовой части спектра, масс-спектрографией и т. д.

Не следует забывать, что примерно столь же интересные с практической точки зрения результаты могут во многих случаях быть получены с помощью спектров комбинационного рассеяния света. Очень часто, особенно при исследовании углеводов, следует рекомендовать совместное применение двух методик (спектров

поглощения и спектров комбинационного рассеяния), достоинства которых мы уже имели возможность сравнить.

Инфракрасные спектры поглощения особенно полезны для обнаружения нескольких соединений во фракциях, выкипающих в постоянном интервале температур. Примеры будут даны при рассмотрении бензинов и масел. В этих случаях, а также тогда, когда смеси состоят из веществ с одинаковыми химическими функциями, обычные аналитические методы часто приводят к неполноценным результатам.

При заводском контроле часто можно ограничиться качественными определениями. Число веществ, входящих в состав смеси, не ограничено, и когда оно не превышает нескольких единиц, выводы представляются надежными. Достаточно в любых случаях сравнить инфракрасные спектры с эталонным спектром.

Точно так же можно пытаться приготовить искусственную смесь, состав которой подбирают так, чтобы получить инфракрасный спектр, аналогичный спектру продукта, точный состав которого неизвестен.

Для обнаружения примесей сопоставляют, разумеется, инфракрасный спектр исследуемого вещества с эталонным. Можно, впрочем, также последовательно рассматривать получающиеся при перегонке фракции и отмечать изменения в интенсивности некоторых полос. Таким образом, можно обойтись без сопоставления с эталонным спектром. Затруднения в данном случае могут быть вызваны лишь тем, что наиболее интенсивные полосы примеси иногда совпадают с полосами основной компоненты. В таких случаях обращаются к рассмотрению слабых полос. Определение примеси можно осуществить и в том случае, когда в исследуемом спектре, кроме интенсивных полос, которые обнаруживаются в спектре поглощения основного продукта, два или три таких вторичных максимума совпадают с соответствующими максимумами известного соединения. Одно время считали, что метод инфракрасного спектрального анализа применим лишь в том случае, когда примеси содержат группы атомов или функциональные группы, отличные от исследуемого вещества. Из последующих примеров станет очевидным, что это неверно: достаточно появления некоторых изменений в строении молекулы, чтобы их можно было обнаружить по изменению инфракрасного спектра поглощения (например, смеси изомеров или гомологов).

Точность количественных определений зависит, разумеется, в первую очередь от содержащихся в смеси компонент. Если речь идет о смесях, в состав которых входят первые члены рядов гомологов, то результаты анализа будут значительно точнее, чем при определении высших гомологов тех же рядов. Равным образом при определении двух или трех компонент результаты будут

значительно точнее, чем при исследовании более сложных смесей. Максимальное число углеводородов, определявшихся до сих пор в смесях, по-видимому, не превышает четырнадцать.

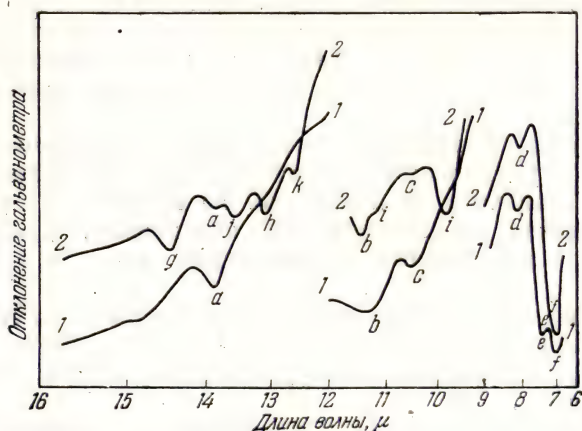


Рис. 232. Спектральная кривая пропускания двух гексанов (толщина кюветы 0,1 мм).

1—чистейший гексан; 2—гексан со следами примесей [122].

Авторитетные специалисты отмечают, что инфракрасный анализ лучше позволяет определять примеси, содержащиеся в незначи-

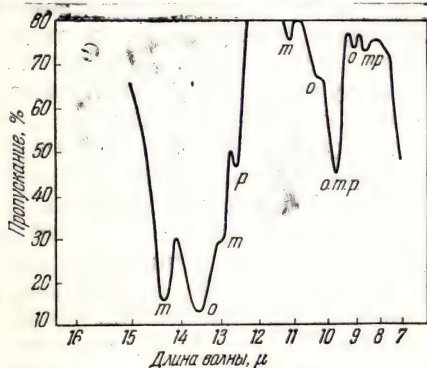


Рис. 233. Спектральная кривая пропускания загрязненного орто-ксилола, содержащего оба других изомера (толщина кюветы 0,01 мм) [122].

тельных концентрациях, нежели основные компоненты. Ввиду этого при исследовании смесей можно начинать с определения всех компонент, кроме основной, содержание которой получают по разности. То обстоятельство, что в инфракрасных спектрах можно легко производить количественное измерение интенсивности полос, в свою очередь дает возможность устанавливать наличие в смеси той или иной компоненты даже при слабости ее собственной полосы поглощения.

Действительно, при суммировании интенсивностей максимумов, характеризующих остальные компоненты, можно убедиться в том, что в сумме они не достигают 100%.

Смеси углеводородов (за исключением автомобильных или авиационных бензинов и масел). Два гексана, чистейший — нормального строения (рис. 232, кривая 1) и другой, менее чистый (кривая 2) дают весьма различные спектрограммы. (Разрывы, делящие кривые на три отрезка, обусловлены изменениями чувствительности приемника, к которым пришлось прибегнуть во избежание

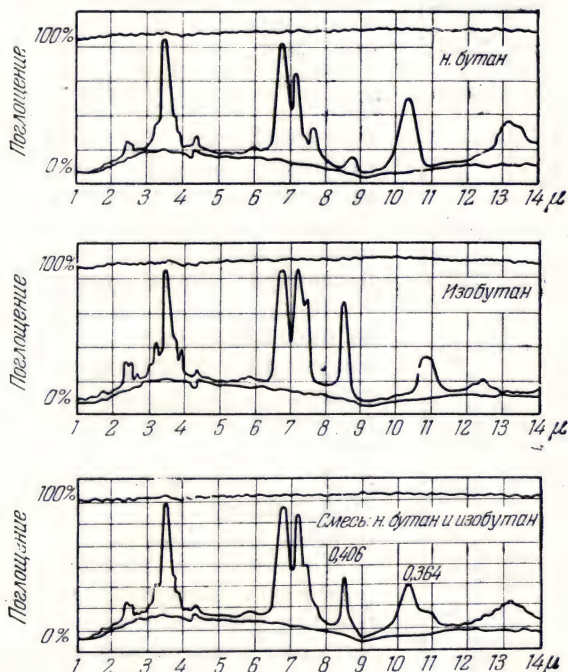


Рис. 234. Метод определения *n*-бутана и изобутана в смеси обоих этих углеводородов [159].

необходимости применения фотобумаги чрезмерно большого формата). Примеси в исследуемом гексане дают весьма четкие полосы поглощения *g*, *i*, *j*, *k*, *l*, соответствующие содержанию примесей порядка нескольких процентов.

В смеси ксилолов (рис. 233) можно установить присутствие значительной доли *орто*-ксилола (полосы *o*), при наличии около 15% *мета*-ксилола (полосы *m*) и 2—3% *пара*-ксилола (полосы *p*).

Приведем еще пример определения содержания нормального бутана и изобутана в смеси друг с другом. На рис. 234 обе верхние кривые относятся соответственно к обоим этим веществам, взятым в чистом виде (в силу особенностей записывающей аппаратуры точки, соответствующие полному или нулевому поглощению,

лежат не на прямых, параллельных оси абсцисс, а на кривых, которые приведены на графике). Для количественного определения в смеси *n*-бутана на нижней кривой определяют глубину полос при $10,3 \mu$, для определения изобутана берут полосу при $8,5 \mu$. В рассматриваемом примере глубины полос соответствуют поглощению в 36,4 и 40,6%. Переноса эти данные на график рис. 235, получают концентрации: бутана 40,5% и изобутана 39%.

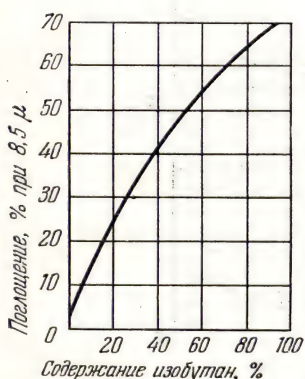
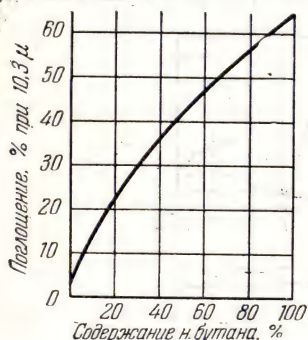


Рис. 235. Метод определения *n*-бутана и изобутана в смеси обоих этих углеводородов [159].

Для количественного определения бутена-1 в смеси с *цис*- или *транс*-бутеном-2, по Бреттену и Беку, достаточно зафиксировать спектрограф на длине волны в $5,43 \mu$ (или 1841 см^{-1}), которая соответствует характеристической полосе бутена-1, отсутствующей в спектрах обоих других изомеров.

В порядке обобщения этих данных на рис. 236 представлены спектры шести предельных и непредельных углеводородов C_4 . Стрелками обозначены положения характеристических максимумов при следующих длинах волн: бутен-1: $5,43 \mu$; изобутан: $8,47 \mu$; бутен-2 *транс*: $10,4 \mu$; изобутен: $11,4 \mu$; *n*-бутан: $13,4 \mu$; бутен-2 *цис*: $14,5 \mu$.

Определение компонент автомобильных и авиационных бензинов. Мы видели, что все без исключения чистые углеводороды в твердом или жидком виде дают многочисленные полосы поглощения в инфракрасной области спектра. Полосы эти можно обнаружить в зависимости от области спектра при толщинах слоя вещества от нескольких сотых долей миллиметра до нескольких сантиметров.

Когда располагают небольшим количеством вещества, исследование следует вести в интервале длин волн $7\text{--}15 \mu$ (или 20μ), так как по мере приближения к видимой части спектра приходится все больше увеличивать толщину исследуемого слоя. Количества вещества, необходимые для получения спектров, столь малы, что случаи, когда исследуемого объекта нехватает, практически исключаются.

В научно-исследовательских лабораториях Сорбонны с успехом применяли аппаратуру, охватывающую следующие спектральные интервалы: $0,8\text{--}0,95 \mu$; $0,90\text{--}1,2 \mu$; $1,2\text{--}2,5 \mu$; $2,5\text{--}3,5 \mu$;

7—15 μ . Само собой разумеется, что по мере приближения к видимой области спектра приходилось увеличивать дисперсию аппаратуры. Данные, которые получила Маньер, а также Баршевиц и М. и Р. Фрейманн, свидетельствуют о том, что, пользуясь каждой из указанных областей в отдельности, можно произвести анализ

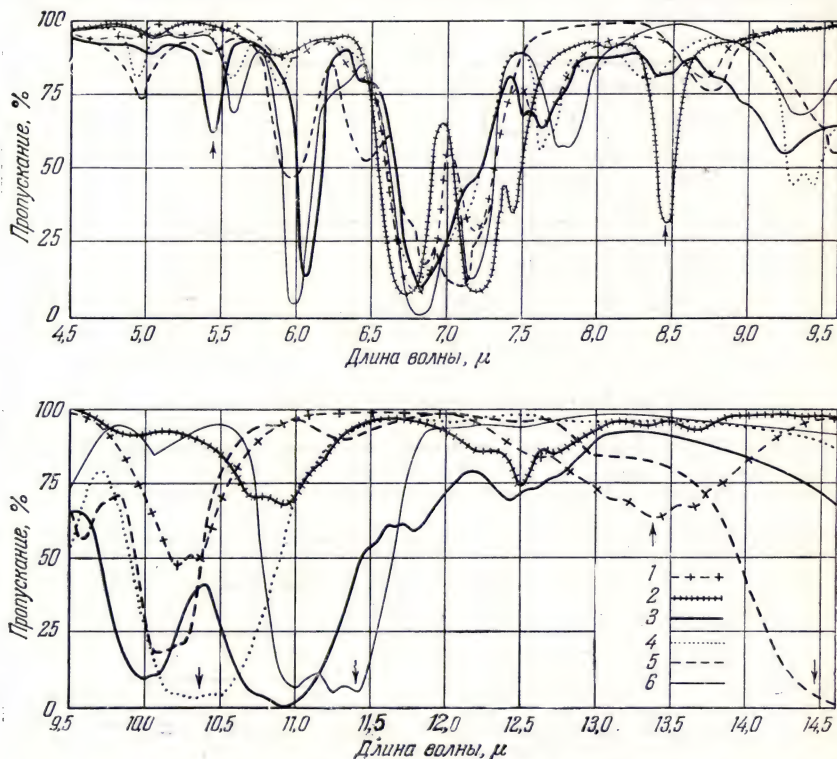


Рис. 236. Спектральные кривые пропускания шести углеводородов С в чистом виде [157]:

1 — *n*-бутан; 2 — изобутан; 3 — бутен-1; 4 — транс-бутен-2; 5 — цис-бутен-2; 6 — изобутен.

углеводородных смесей. Если в данной книге для примера рассмотрена область 7—15 μ , это отнюдь не значит, что нужно пренебрегать остальными областями. Напротив, сведения, которые получают в соседних областях, сильно помогают расшифровке спектров. Такие выводы, по всей видимости, согласуются с выводами и других авторов. Например, Гор и Патберг в 1941 г. показали, что толуол в смеси с другими углеводородами (циклогексаном, ксилолами, циклогексеном и пр.) можно легко определить с помощью спектрографа с большой дисперсией в одной лишь

области около $3,4 \mu$. Метод, предложенный автором более 20 лет тому назад во Франции, применяется в настоящее время в промышленном масштабе в США. В *Bulletin of Standards* читатель найдет ряд статей, из которых видно, что инфракрасные спектры широко применяются по ходу последовательного фракционирования для определения отдельных углеводородов, а также для наблюдения

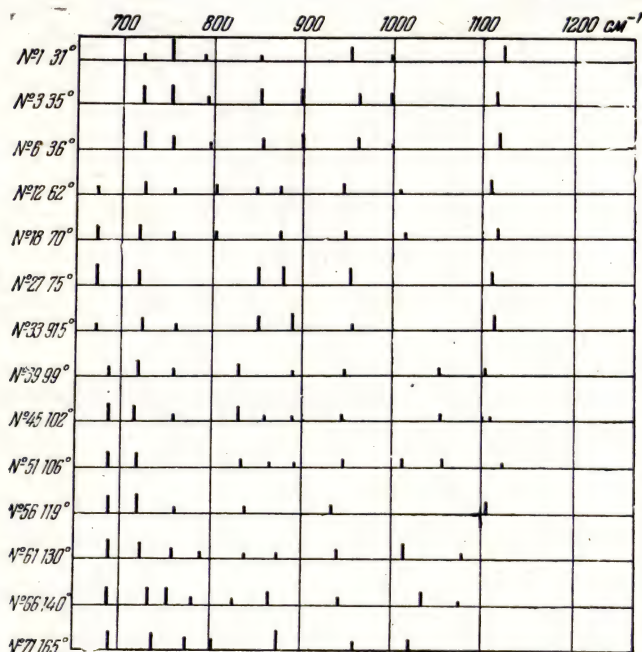


Рис. 237. Положения и интенсивности полос поглощения бензиновых фракций (по Леконту).

за составом фракций. С помощью устройства, аналогичного тому, которое было описано на стр. 164, на экране трубки катодного осциллографа можно получить изображение спектра фракции, соответствующей продолжительности перегонки значительно меньшей, чем 1 мин. (если исследуемая область охватывает лишь небольшой диапазон длин волн, например несколько микрон).

Ниже дана полуколичественная расшифровка рис. 237—239. Согласно общепринятым правилам полосы поглощения на этих рисунках представлены штрихами, высота которых соответствует их интенсивности.

Первый бензин (рис. 237). Фракции № 1—12 ($32\text{—}62^\circ$) содержат в различных концентрациях пентан, изопентан и гексан.

Следы бензола и циклогексана появляются во фракции № 12, следовательно, значительно ниже своих точек кипения. Содержание этих углеводородов в следующих фракциях нарастает и достигает соответственно 10% (бензол) и 30% (циклогексан), во фракциях № 13—27 (63—75°). Во фракции № 39 (99°) циклогексан и бензол практически исчезают. Наряду с *n*-гептаном, который составляет основную долю фракции № 39 (99°), в последней можно обнаружить небольшую долю метилциклогексана и толуола. Содержание

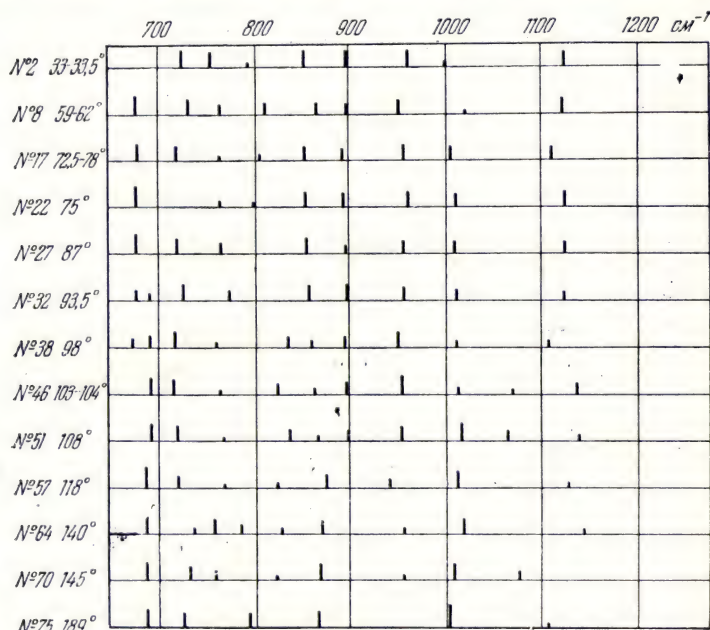


Рис. 238. Положения и интенсивности полос поглощения бензиновых фракций (по Леконту).

последнего возрастает до 10%, а затем прослеживается вплоть до фракции № 56 (118—121°). Можно обнаружить и другие ароматические углеводороды — до 20% метаксилола — во фракциях № 66 и 68 (140°), а также немного *пара*-ксилола и следы *орто*-ксилола. Во фракции № 71 (165°) отмечается около 5% пропилбензола (присутствие *орто*-этилбензола и псевдокумола сомнительно). Октан и его изомеры с малоразветвленными цепочками в значительной мере преобладают во фракциях № 56 и 68 (118—121° и 122°). Общий вывод таков: в основном данный бензин содержит насыщенные алифатические углеводороды с мало разветвленными, как правило, цепочками, а также небольшое количество ароматических углеводородов, при низком содержании бензола, а также цикланов.

Второй бензин (рис. 238). Во фракциях № 1—17 (до 71°) почти исключительно содержатся насыщенные алифатические углеводороды (пентан, изопентан, гексан, 3-метилпентан). Бензол появляется с фракции № 11 (66°) и содержание его нарастает вплоть до фракции № 22, в которой оно достигает около 25%.

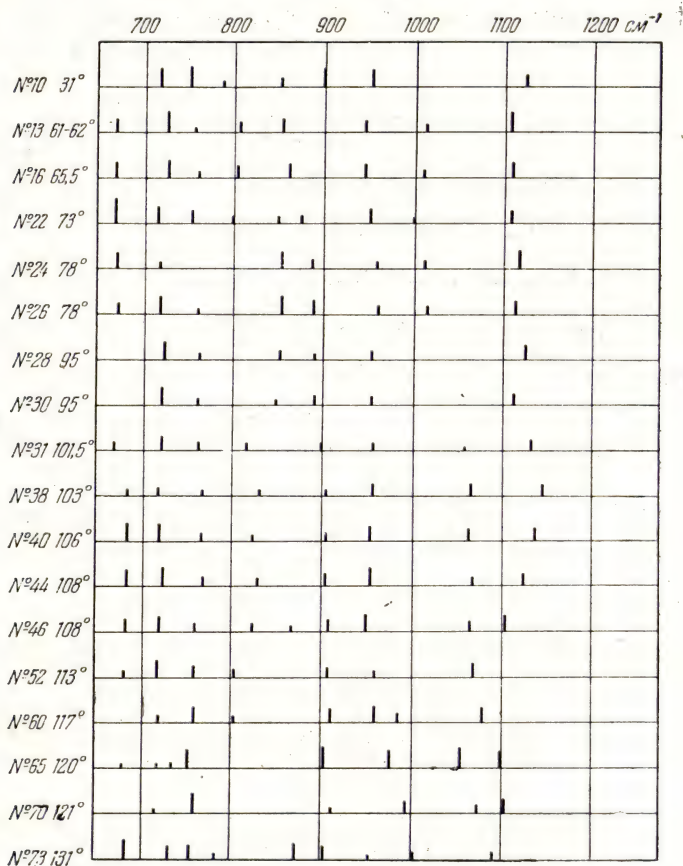


Рис. 239. Положения и интенсивности полос поглощения бензиновых фракций (по Леконту).

Начиная с фракции № 39 (98°), бензол фактически исчезает. Содержание циклогексана во всех перечисленных фракциях невелико. Толуол появляется во фракции № 39 (98°) в сопровождении большого количества гептана и незначительной концентрации метилциклогексана. Фракции № 50 (107°), 52 (107—109°), 55 (112°) почти исключительно состоят из толуола с небольшим количе-

ством октанов. Напротив, фракция № 61 (138°) содержит главным образом октан с небольшим количеством ароматических углеводородов (толуола и этилбензола). Во фракции № 64 (140°) преобладают ксилолы, причем особенно много имеется *мета*-изомера, меньше — *пара*-изомера и очень мало — *орто*-изомера. Содержание последнего более заметно во фракции № 70 (145°). Далее, в большом количестве во фракции № 75 (169°) обнаруживается пропилбензол в смеси, по-видимому, с *орто*-этилметилбензолом и псевдокумолом. Итак, можно заключить, что мы имеем дело с ароматическим бензином, в котором в весьма большом количестве содержатся ароматические углеводороды (толуол, ксилолы, пропилбензол) при наличии некоторых цикланов и, естественно, также алифатических углеводородов. Последние представлены главным образом углеводородами с неразветвленными цепочками.

Третий бензин (рис. 239). От фракции № 6 (36°) до фракции № 22 (73°) — почти исключительно насыщенные углеводороды, пентан, гексан, с довольно высоким содержанием изомеров с разветвленными цепочками (изопентан, 2-метилпентан, 3-метилпентан). Следы циклогексана во фракции № 22, несколько процентов во фракциях № 24 и 26 (76°). Отсутствие бензола, очень мало толуола [значительно менее 1% во фракциях № 26 и 38 (78—103°) и 1—2% во фракциях № 44 и 46 (108°), где его содержание достигает максимума]. Основными компонентами этого бензина являются почти исключительно алифатические углеводороды с разветвленными и неразветвленными цепочками. Последние явно преобладают. Это — изооктаны, которые встречаются от фракции № 36 (102°) до фракции № 60 (118°). Можно установить наличие 2,2,4-триметилпентана и, по-видимому, 2,2,3-триметилпентана: они составляют значительную долю фракций № 29 и 30 (95°). Тщательное исследование положения полос, обнаруженных в спектрах фракций № 36—60, показывает изменение спектров от фракции к фракции и дает возможность судить как о содержании алканов с разветвленными цепочками, так и о содержании их изомеров с неразветвленными цепочками. Несмотря на то, что температуры кипения фракций № 65 (120°) и № 70 (121°) отличаются всего на 1° С, между положениями и интенсивностями полос спектров поглощения оказывается довольно мало сходства.

Отсюда следует, что, пользуясь методом инфракрасных спектров поглощения (дополненным, при необходимости, спектрами комбинационного рассеяния), можно производить анализ компонент различных бензиновых фракций, определять качественно и количественно или полуколичественно многие углеводороды, особенно в тех случаях, когда другие физико-химические методы исследования оказываются неэффективными. Само собой разумеется, что разгонку следует производить весьма тщательно, так как при наличии

в каждой фракции чрезмерного числа компонент невозможно дать полноценного заключения о ее составе. Методом исследования инфракрасных спектров констатируют вполне понятное «размазывание» компонент по фракциям. Установить это явление иными средствами было бы нелегко. Некоторые углеводороды перегоняются на 10° и даже более выше или ниже своих нормальных точек кипения. Следует избегать ошибки и не делать заключения о наличии в заметном количестве компоненты, на самом деле присутствующей лишь в виде следов; следует помнить о чувствительности метода.

В американской литературе можно найти ряд примеров количественных анализов, выполненных с применением указанных уравнений. В табл. 22 даны результаты анализов, цитируемых

Таблица 22

Компоненты	Искусственная смесь, %	№ анализа				
		1	2	3	4	5
2,2,4-триметилпентан	27,8	27,0	28,0	28,2	27,4	27,9
2,5-диметилгексан	1,7	0,0	2,3	1,8	1,4	2,3
2,4-диметилгексан	1,6	2,9	0,2	0,0	2,6	2,1
2,2,3-триметилпентан	30,7	32,2	32,1	32,4	31,4	31,0
2,3,4-триметилпентан	29,5	30,6	31,4	30,6	30,4	30,1
2,3,3-триметилпентан	6,8	6,4	6,0	7,0	5,9	6,6
2,3-диметилгексан	1,9	0,9	0,0	0,0	0,9	0,0

Суини для особо трудного и интересного случая смеси изомеров октана.

Применение к анализу масел. Если методы анализа, предшествовавшие применению инфракрасных спектров поглощения, наталкивались на общеизвестные трудности уже при исследовании бензинов, то при изучении масел препятствия становились почти непреодолимыми. Хотя инфракрасные спектры поглощения не позволили полностью решить эту задачу, они дали, однако, весьма важные результаты. Особую ценность инфракрасный метод представляет для анализа масел, фракционируемых в глубоком вакууме с малыми выходами, когда отдельные образцы получают в количествах, не достигающих сплошь и рядом даже 1 см^3 . Ввиду флуоресценции содержащихся в маслах примесей для масел невозможно получить спектры комбинационного рассеяния, которые дали столько хороших результатов при исследовании бензинов. Равным образом подчас и поглощение маслами в ультрафиолетовой части спектра определяется с большим трудом и во многих случаях почти не дает никаких сведений.

Между тем инфракрасные спектры масел, соответствующих различным спецификациям, дают весьма различные кривые поглоще-

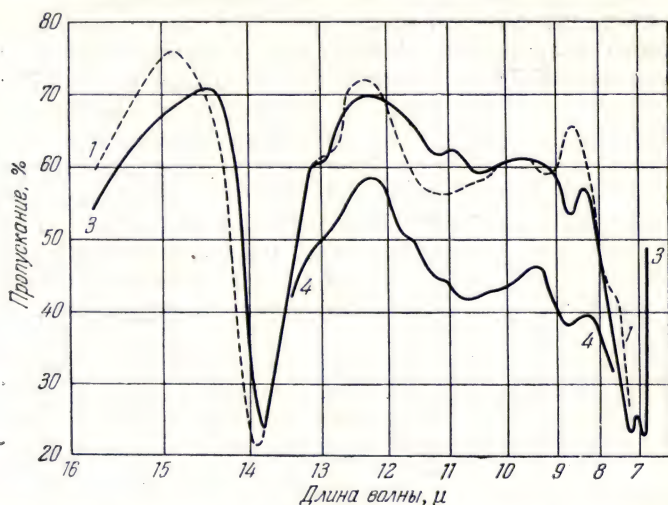


Рис. 240. Спектральные кривые пропускания различных фракций образца масла:

1 и 3 — при толщине кюветы 0,01 мм; 2 — при толщине кюветы 0,05 мм [127].

ния, например, сланцевое масло, парафиновое масло и т. п. Значительно более интересны данные для различных масляных фракций,

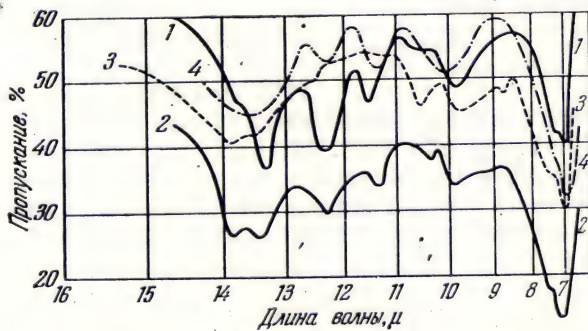


Рис. 241. Спектральные кривые пропускания различных фракций образца масла:

1, 2, 4 — при толщине кюветы 0,025 мм; 3 — при толщине кюветы 0,10 мм [127].

разогнанных в глубоком вакууме. На рис. 240 показаны результаты анализа масла, содержащего почти исключительно алифатические углеводороды или, быть может, как об этом свидетельствуют

инфракрасные спектры, замещенные длинными алифатическими цепочками цикланы. Кривые пропускания указывают на изменения длины углеродной цепочки и ее разветвлений.

При изучении другого масла (рис. 241) были получены совершенно иные результаты. Между последовательными фракциями мы констатируем здесь значительно большие расхождения, чем

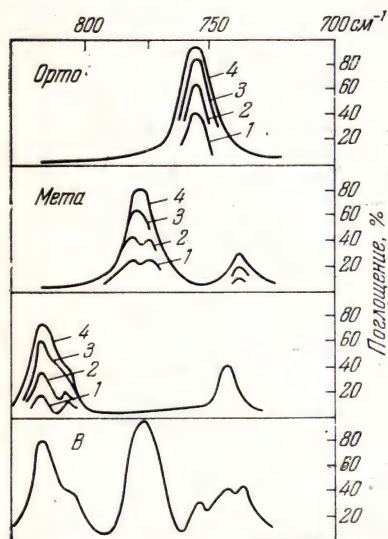


Рис. 242. Полосы поглощения смесей крезолов и циклогексана: 1—0,5%; 2—1%; 3—2%; 4—3%; смесь В: крезол 5%, мета-крезол 53%, пара-крезол 42% [161].

резолов, характеристические полосы которых имеют соответственно частоты 752, 776 и 815 см^{-1} . На рис. 242 показано поглощение крезолов, взятых в чистом виде и в смесях с различными концентрациями. Количественный анализ смеси шести ксиленолов приводит по данным тех же авторов к следующим характерным максимумам (в см^{-1}):

Фракция А:	2,6-диметилфенол+крезолы	1090	904	—	—	—
	2,4	»	»	770	804	813
Фракция В:	2,5	»	»	800	850	993
	2,3	»	»	1066	—	—
Фракция С:	3,4	»	»	730	807	855
	3,5	»	»	830	—	—
					1116	1295

Аналогичным образом рис. 243 относится к смесям орто- и пара-хлорэтилбензолов, взятых в различных соотношениях.

в предыдущем примере. При переходе от образца 1 к образцу 4 вид кривых поглощения изменяется главным образом в интервале между 13 и 14 μ . Судя по этим данным, мы считаем, что масло содержит в основном гидропроизводные антрацена и нафталина.

Итак, в отношении масел инфракрасные спектры дают сведения двойного рода: во-первых, они позволяют определить тип масла, а во-вторых, дают приближенные сведения о природе основных его компонент.

Применение к исследованию смесей изомеров прочих соединений. Приведенный на стр. 151 и относящийся к смесям орто- и параклоранилина рис. 74 показывает, какие трудности возникают при анализе родственных соединений.

Аналогичные примеры привели Уиффен, Торкингтон и Томпсон [161] для орто-, мета- и пара-кре-

Он показывает, как изменяются соответствующие полосы поглощения.

Определение содержания галоидопроизводных в смеси не вызывает трудностей. Ограничимся одним примером и рассмотрим определение 1,2-дибромпропана в смеси с 1,3-дибромпропаном (рис. 244).

В качестве примера, имеющего промышленное значение, можно привести ДДТ. По данным Доунинга, Фрида, Уолкера и Патерсона [163] с помощью инфракрасных спектров можно сначала

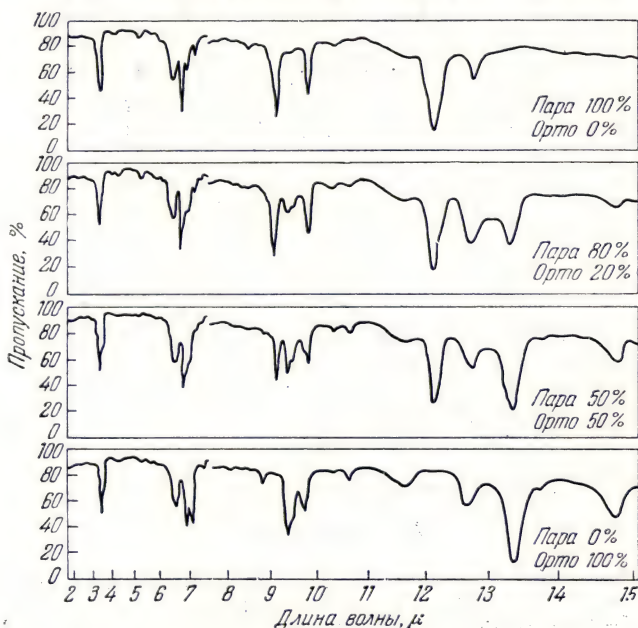


Рис. 243. Спектральные кривые пропускания смесей изомерных этилхлорбензолов [162].

определить примеси (причем полоса $9,1 \mu$ будет служить, например, для обнаружения *пара*-хлортолуола, а полоса $9,6 \mu$ — для *орто*-хлортолуола). Далее, можно еще охарактеризовать изомеры и побочные продукты синтеза. Приведем в табл. 23 характеристические максимумы поглощения.

Все эти вещества дают при $\lambda = 9,8 \mu$ полосу, которую можно использовать для определения содержания ДДТ и других веществ, содержащихся, например, в остаточных продуктах (рис. 245).

Ричардс [164] приводит пример смеси изомеров карбазола, спектр которой представлен на верхней кривой рис. 246. Сопостав-

ление со спектрами чистых изомеров показывает, что в смеси неизвестного состава нет ни 1-метил, ни 4-метилкарбазола. Вероятно,

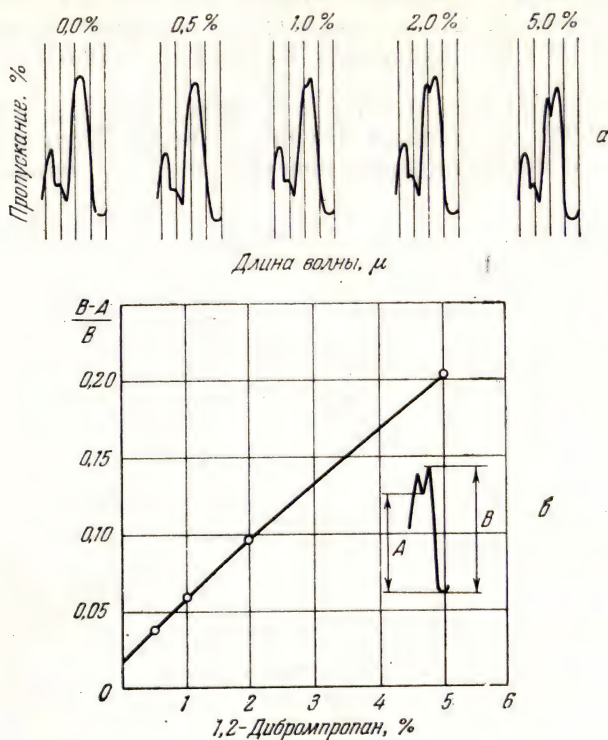


Рис. 244. а—поглощение в 1,2-дибромпропане в смеси с 1,3-дибромпропаном (интервал 7—7,70 μ); б—определение 1,2-дибромпропана по полосе 7,29 μ [162].

смесь состоит из карбазола с примесью 5—12% 3-метилкарбазола. Возможны следы 2-метилкарбазола.

Таблица 23

Соединение	Длины волн, μ		
<i>p, p'</i> ДДТ	9,1	9,8	12,9
<i>o, p'</i> ДДТ	9,6	13,3	
<i>m, p'</i> ДДТ		10,9	
1,4-дихлор-2,2-бис (пара-хлорфенил) этилен		10,2	
бис (пара-хлорфенил) сульфид		8,6	
2,2,2-трихлор-1 (орто-хлорфенил)-этил-пара-хлор-бензолсульфонат	8,4	10,1	

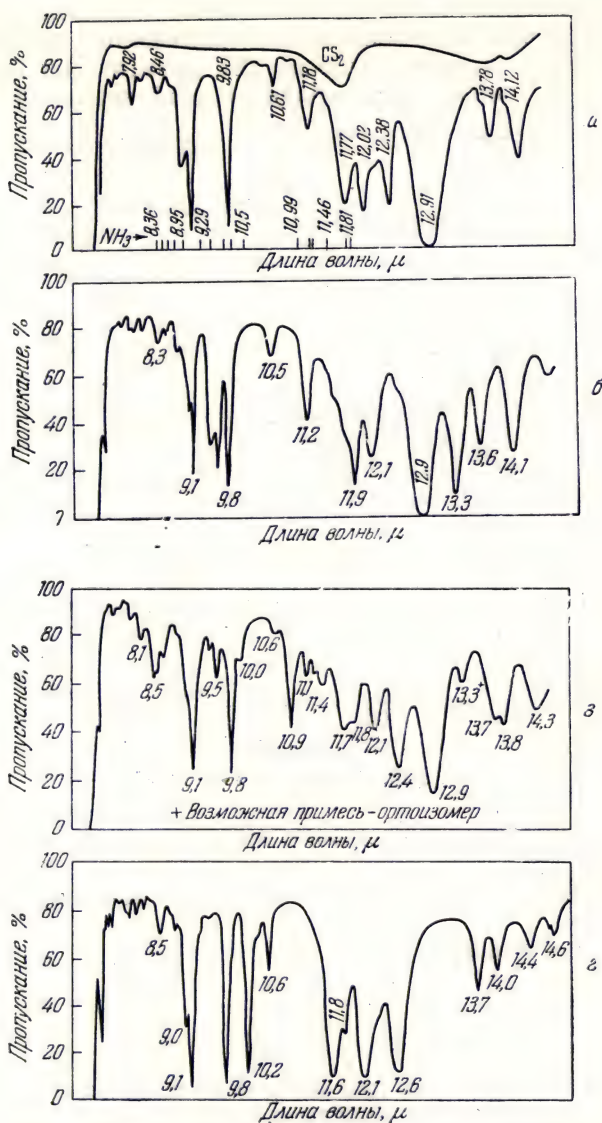


Рис. 245. Спектральные кривые пропускания раствора в сероуглероде:
 а — изомера *p,p'* ДДТ; б — изомера *o,p'* ДДТ; в — изомера *m,p'* ДДТ; г — 1,1-дихлор-бис-2,2 (пара-хлорфенил) этилена [163].

1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан имеет несколько стереоизомеров в зависимости от положения, занимаемого атомами хлора по отношению к атомам водорода. Из практически выделенных пяти изомеров лишь один обладает свойствами инсектисида,

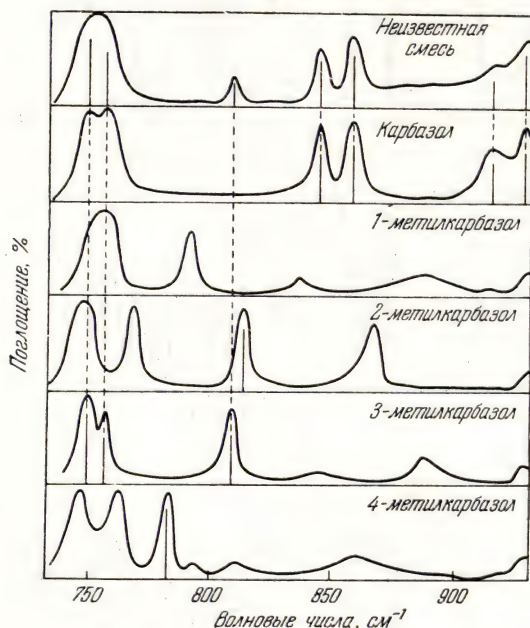


Рис. 246. Анализ смеси [164].

и поэтому важно уметь определять его содержание в смеси с другими изомерами.

Характеристические длины волн этих изомеров по Дэшу [165] таковы (в μ):

Изомер	α	12,58
»	β	13,46
»	γ	11,81 и 14,53
»	δ	13,22
»	ε	13,96

Целесообразно указать для каждой из этих длин волн количество прочих изомеров, необходимое для поглощения, эквивалентного поглощению одной долей характеризуемого изомера (табл. 24).

При определении β -изомера возникает аналитическая трудность, связанная с его малой растворимостью в сероуглероде. В связи с этим применяют, например, ацетон. Практически, впрочем, каждый изомер удастся определить с точностью около 0,5%; погрешности вызваны исключительно неточностями эксперимен-

Таблица 24

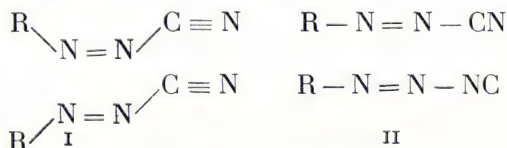
λ, μ	γ	α	δ	ϵ	β
11,81	1	17	578	35	—
14,53	1	23	18	400	—
12,58	42	1	28	6,7	—
13,22	35	12,4	1	125	—
13,96	25	73	443	1	—
13,46	—	91	11	135	1

тального порядка. Само собой разумеется, что спектры гепта- и октохлорциклогексанов отличаются от предыдущих, но поскольку содержание этих веществ можно сократить до незначительной величины, то определение их с помощью инфракрасной спектроскопии, пожалуй, нецелесообразно.

Спектры гексахлорциклогексанов полезно исследовать по меньшей мере до 25 μ . Характеристические полосы изомеров лежат в интервале 15—20 μ . Ими, однако, для количественных анализов не пользуются ввиду трудностей повседневной работы в этой области, как это бывает необходимо на производстве.

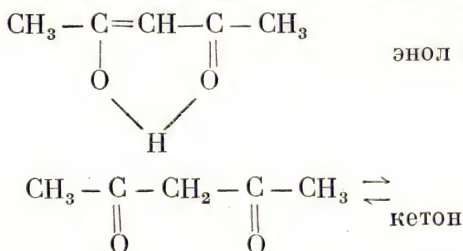
Приложение к исследованию таутомерии. Нитрилы, характеризующие группой $C \equiv N$ — (полоса около 2250 cm^{-1}), резко отличаются от карбиламинов (изонитрилов) с группой $N \equiv C$ — (полоса около 2150 cm^{-1}). По аналогии наличие в спектре HNC небольшого максимума при 2020 cm^{-1} , близкого к основному максимуму 2100 cm^{-1} , приписывают существованию изомера HNC (в количестве около 2%).

Исходя из положения этих полос, Шепард и Сюзерленд (1947 г.) пытались выяснить, существуют ли у диазотированных форм изомерия *цис*- и *транс*-цианистых соединений (формулы I) или изомерия структурно-изомерных нитрильно-изонитрильных форм (формулы II). Исследованные соединения дают полосу поглощения около 2185 cm^{-1} , а это показывает, что единственно правильной является первая гипотеза — уменьшение волнового числа полосы обычного цианистого соединения объясняется сопряжением двойной и тройной связей.

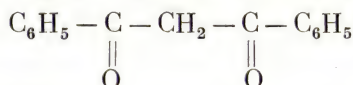


Аналогичным образом инфракрасные спектры могут служить и для исследования таутомерии. Известно, например, что ацетил-

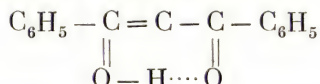
ацетон существует в двух формах; первая из них дает полосу поглощения около 1670 см^{-1} (связь $\text{C}=\text{O}$), а вторая — около 1620 см^{-1} (связь $\text{C}=\text{C}$). Сравнение интенсивностей обеих полос поглощения позволяет установить, что при равновесии между обеими формами в обычных условиях смесь содержит около 85% энла.



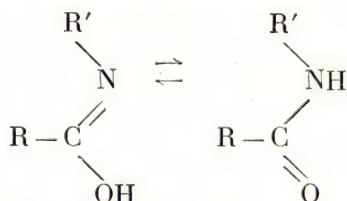
В действительности явление оказывается еще сложнее. Например, кетонная форма дибензоилметана



может перейти в энльную форму. Однако при определении ее инфракрасного спектра поглощения отсутствуют характерные признаки группы OH . В результате некоторые авторы допускают, что у энльной формы возникает водородная связь (см. ниже, раздел, специально посвященный водородной связи, стр. 531). В таком случае формула принимает вид

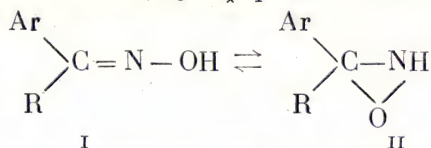


У амидов при соответствующих экспериментальных условиях также обнаруживается наличие таутомерных форм



М. и Р. Фрейманн не нашли в коротковолновой части инфракрасного спектра обертонов, которые свидетельствовали бы, согласно первой формуле, о наличии группы OH . Структура амидов будет нами рассмотрена в дальнейшем (стр. 545).

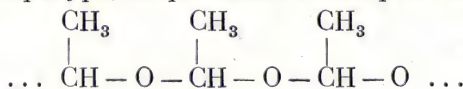
По данным об ультрафиолетовых спектрах поглощения, которые получила Рамар и ее сотрудники, оксимы представляются в виде равновесной смеси двух форм



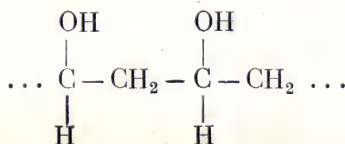
Этот вывод нашел подтверждение в исследованиях М. и Р. Фреймани (коротковолновая инфракрасная область). Исследование интенсивности полосы около 9668 Å позволяет проследить за содержанием группы OH, а изучение интенсивности полос 10 335 и 10 560 Å — за содержанием групп NH. Следует лишь указать, что явление ассоциации молекул, которое, как читатель увидит, особо четко выражено у соединений, содержащих группу OH, сильно усложняет результаты. К аналогичным выводам ведут исследования в области 3,1—3,5 μ.

Применение к исследованию полимеров. Инфракрасные лучи, по крайней мере в течение времени, необходимого для записи спектра или для его просмотра визуальным способом, по-видимому, не влияют на ход полимеризации (ультрафиолетовое излучение при длительной экспозиции иногда, напротив, ускоряет полимеризацию, как это имеет место при изучении спектров комбинационного рассеяния). На основании этого можно заключить, что *инфракрасные спектры часто позволяют выявлять изменения молекулярной структуры, наступившие с результате полимеризации, а во многих случаях и проследить за развитием последней.*

Автор уже довольно давно показал, что спектр цикlopentадие-на меняется по ходу полимеризации. Изменения, представленные на рис. 247, наблюдаются главным образом при длинах волн свыше 13 μ. Однако при работе с повышенной дисперсией можно констатировать, что эти изменения наступают и между 6 и 8 μ. Переход от уксусного альдегида к *пара*-альдегиду сильно влияет на положения и интенсивности максимумов. По данным Сюзерленда, Филпотса и Твигга, структура полимера ацетальдегида, стабильная при низкой температуре, скорее может быть представлена формулой



нежели формулой



Это подтверждается тем, что полосы при 1375, 1340 и 1110 см^{-1} соответственно согласуются с наличием связей CH_3 , CH и C—O—C , тогда как в спектрах не удалось обнаружить полосу $\sim 3 \mu$, характерную для OH , которая должна иметь место согласно второй структуре.

Инфракрасный спектр тритиоацетальдегида подтверждает наличие двух изомеров, отличающихся друг от друга положением

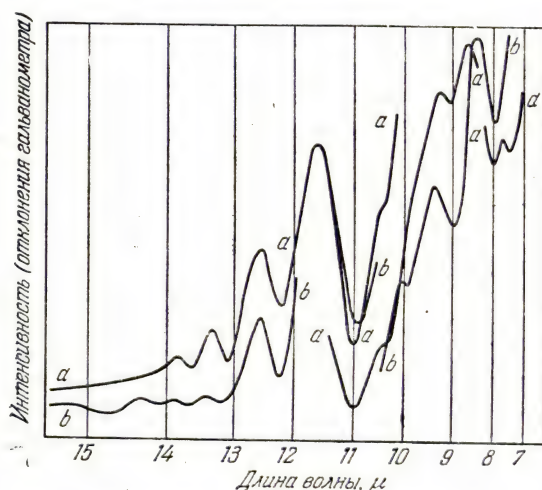


Рис. 247. Изменения спектра поглощения циклопентадиена при полимеризации (толщина кюветы 0,1 мм).

a — свежеперегнанный образец; *b* — та же кювета через двое суток; прямая запись [120].

метильных групп по отношению к кольцу из трех атомов углерода и трех атомов серы.

В работе Томпсона и Торкингтона [166] обнаружены изменения спектра при переходе от мономера к полимеру (рис. 248). Пользуясь различиями между кривыми поглощения, можно легко определять долю не подвергнувшегося полимеризации реагента.

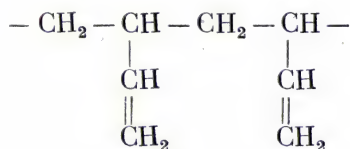
Такие данные качественного порядка уже сами по себе представляют большой интерес. Однако их можно еще дополнить расшифровкой структуры молекул. Автором уже было показано, что исследование спектрального участка между 850 и 1000 см^{-1} позволяет выяснить как положение двойной связи в молекуле, так и степень замещения углеродных атомов, соединенных двойной связью.

В качестве иллюстрации к вышеизложенному укажем, что полимеризация 1,3-бутадиена в «буна-85» может протекать по

двум схемам:



или



Наличие интенсивных полос при 909, 965 и 990 см^{-1} привело Томпсона и Торкингтона к заключению, что обе формы существуют

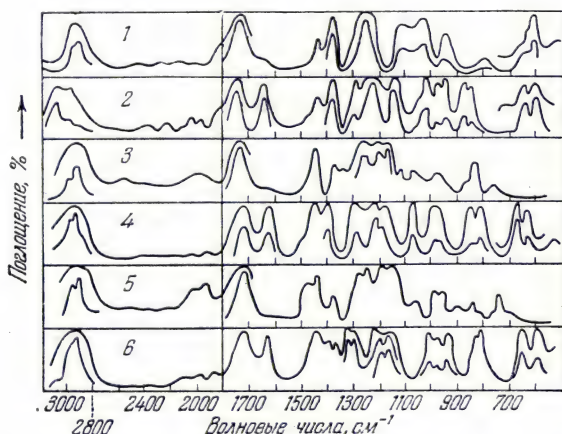
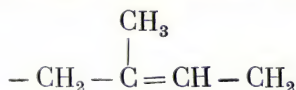


Рис. 248. Изменения спектров поглощения при переходе от мономера к полимерам [166].

1 — поливинилацетат; 2 — винилацетат; 3 — полиметилакрилат; 4 — метилакрилат; 5 — полиметилметакрилат; 6 — метилметакрилат.

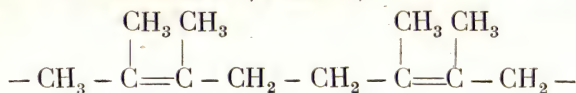
одновременно. Содержание каждой из них оценивается по относительной интенсивности их максимумов.

Натуральный каучук-креп с мотивом углеродных атомов

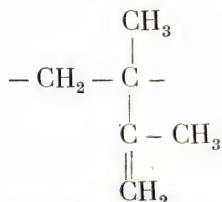


дает полосу около 840 см^{-1} . Это соответствует присоединению группы CH_3 к одному из углеродных атомов $\text{C}=\text{C}$.

Полимеризация 2,3-диметилбутадиена в метилкаучуке может происходить в положениях 1,4 или 1,2

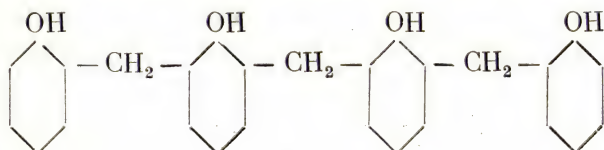


или



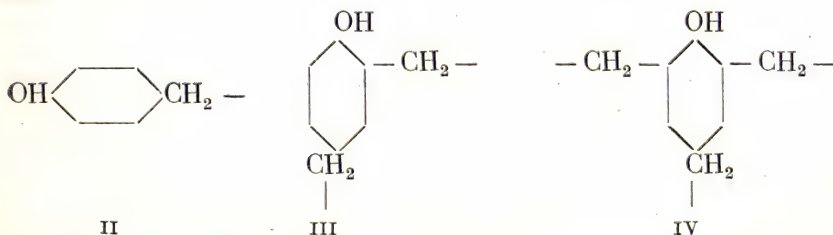
Наличие полосы при 890 см^{-1} свидетельствует о том, что вторая формула безусловно соответствует действительности. Однако присутствие второй полосы при 845 см^{-1} показывает, что имеются также молекулы, отвечающие первой формуле. В статье Лүфта [167] отмечается, что инфракрасные спектры на протяжении ряда лет использовались в Германии для промышленного контроля полимеризации бутадиена и его производных.

У полимеров, ароматическое ядро которых поддается различным видам замещения, разнообразие инфракрасных спектров изомеров положения позволяет интерпретировать результаты процесса полимеризации. Конденсация фенола или крезолов с формальдегидом дает смолы типа «Новолак»¹⁾ со следующими возможными структурами:



I

или



(в случае *пара*-соединений).

¹⁾ Или карболит. (Прим. перев.)

Исследование спектрального участка $750\text{--}820\text{ см}^{-1}$ дает основания полагать, что вероятными являются структуры II и III.

В разделе о водородной связи нами будут рассмотрены различные данные о полимеризации некоторых синтетических смол.

Все продукты полимеризации типа плексигласа (полиметилметакрилата), а также формальдегид-мочевинные пластики и т. д. не представляют интереса с точки зрения применения их в качестве окон, призм и т. д. для инфракрасной

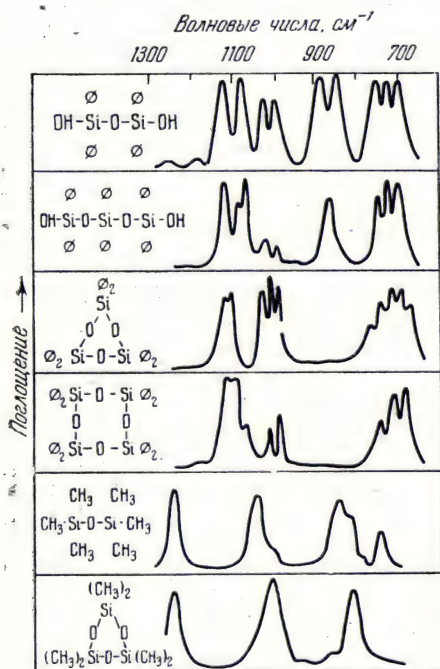


Рис. 249. Спектры поглощения различных кремнеорганических соединений [168].

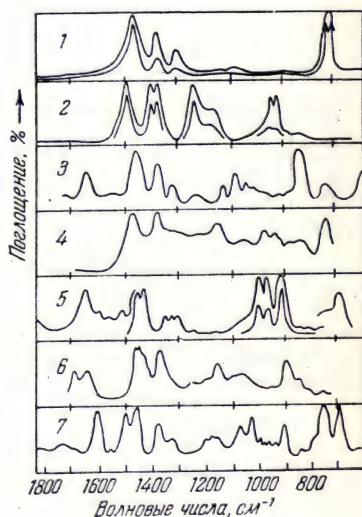


Рис. 250. Спектральные кривые поглощения высокомолекулярных соединений [166].

1 — полиэтилен; 2 — полиизобутилен; 3 — каучук-креп; 4 — гидрокаучук; 5 — буна-85; 6 — метилкаучук; 7 — полистирол.

спектроскопии ввиду наличия многочисленных и интенсивных полос поглощения даже в коротковолновой части спектра, которые они дают при толщинах в несколько миллиметров (см. рис. 251).

Среди других работ по полимеризации следует отметить труды Барнса, Лидделя, Вильямса по стиролу, Томпсона и др. по кремнеорганическим соединениям. Инфракрасная спектроскопия позволяет не только выявить полимеризацию, но и выяснить, протекает ли она по открытой цепи или по замкнутому циклу. Кроме того,

можно приближенно оценить число групп SiO , входящих в состав полимеров (рис. 249). Райт и др. также подтверждают, что инфракрасные спектры полиметилсилоксанов проливают свет на реакции полимеризации этих соединений.

В дальнейшем мы рассмотрим образование групп двух или нескольких молекул с реакционной способностью, отличной от активности свободных молекул. Мы увидим, что инфракрасные спектры позволяют легко проследить за такими ассоциациями у жирных кислот, карбонильные группы которых попарно образуют циклы.

В неорганической химии инфракрасные спектры также дают ценные сведения в тех случаях, когда прочие методы (рентгеновский анализ, криоскопия и т. д.) оказываются неэффективными.

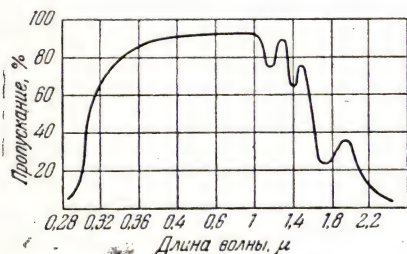


Рис. 251. Спектральная кривая пропускания образца полиметилметакрилата (толщина кюветы 5 мм) [169].

В сотрудничестве с Буллэ и Домине-Бержес автор исследовал тринатрийметафосфат. Эта соль характеризуется спектром, воспроизводимым при правильном приготовлении ее различными методами.

В очень многих случаях метод инфракрасной спектроскопии дает отличные результаты. Бывает, однако, что спектр в процессе полимеризации изменяется незначительно. Именно

с таким случаем автор встретился при совместном изучении с Уотерманом и Линдертсом гидрогенизированных и негидрогенизированных продуктов полимеризации—2-пентенов, пентенов с разветвленной молекулой, циклогексена и т. д., несмотря на то, что молекулярный вес исследованных соединений изменялся в значительной степени (в пределах, например, от 150 до 400). Томпсон и Торкингтон [166] указывают, что в инфракрасных спектрах образцов полиизобутилена со средним молекулярным весом 1000—100 000 существенных изменений не наблюдается. Эти данные свидетельствуют о том, что измеренные полосы поглощения соответствуют некоторому *мотиву*, содержащему определенные атомы молекулы, но не молекулу в целом. Возможно, что исследование веществ в длинноволновой или в коротковолновой областях спектра с большей дисперсией позволит установить различия между этими полимерами.

Переходя к биологическим объектам, следует считать удачным то обстоятельство, что инфракрасный спектр определяется именно *мотивом*, а не молекулой в целом. В биологии обычно рассматриваются высокомолекулярные соединения (растительные или

животные ткани, кератин и т. д.), и если бы инфракрасные спектры определялись не только «мотивом», мы получили бы такое множество неразрешимых полос поглощения, что биологические препараты оказались бы непрозрачными в широких спектральных участках.

Каучук. Это вещество столь важно во всех отношениях, что ему здесь отводится отдельный раздел. Несмотря на то, что каучук всегда является высокомолекулярным соединением, из рис. 252 и 254 видно, что ему свойственны резкие полосы поглощения. Спектры каучука можно немедленно использовать, с одной стороны, для сопоставления их со спектрами синтетических каучуков, а с другой стороны, для выявления в нем групп атомов, являющихся источниками некоторых характеристических полос.

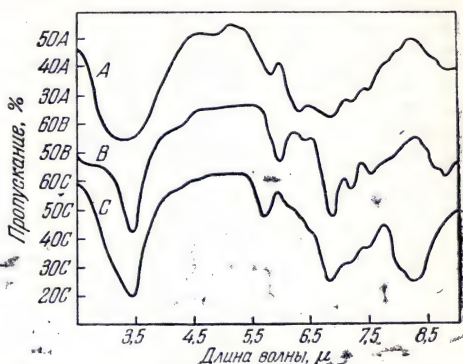


Рис. 252. Спектральные кривые пропускания каучука:

А — натуральный каучук, толщина слоя 0,14 мм; В — вулканизированный каучук, толщина слоя 0,07 мм; С — хлорированный каучук, толщина слоя 0,09 мм. [170].

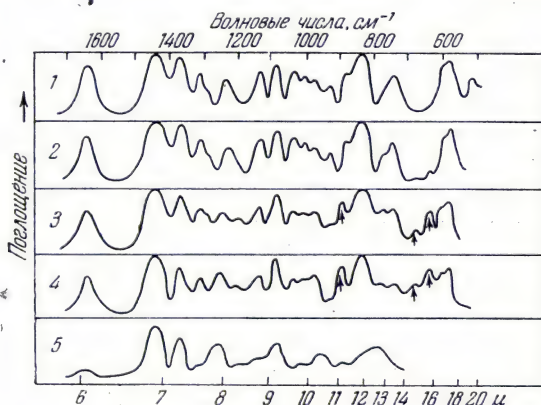


Рис. 253. Изменение поглощения каучука в зависимости от продолжительности вулканизации [171]:

1 — каучук-реп; 2 — 1 мин. вулканизация S_2Cl_2 ; 3 — 5 мин. вулканизация S_2Cl_2 ; 4 — 1,5 мин. вулканизация S_2Cl_2 ; 5 — 1 час. вулканизация S_2Cl_2 .

Вулканизация каучука и добавление к нему сажи ставят другие проблемы. К сожалению, поскольку здесь речь касается трудов,

которые могут быть непосредственно использованы для промышленных целей, результаты исследований, как правило, держатся в секрете. На рис. 253 показаны изменения спектра каучука в зависимости от продолжительности вулканизации. Шепард и Сюзерленд [171] исследовали инфракрасные спектры каучука с различными присадками серы, окиси цинка, «Сантокура» (органического ускорителя), стеариновой кислоты и т. д. и показали изменения, которые претерпевает каучук в результате этих присадок. При введении в процессе вулканизации серы можно ожидать появления полосы S—H при $3,9 \mu$, которая, однако, отсутствует. Это не дает нам права утверждать, что связь S—H не существует,

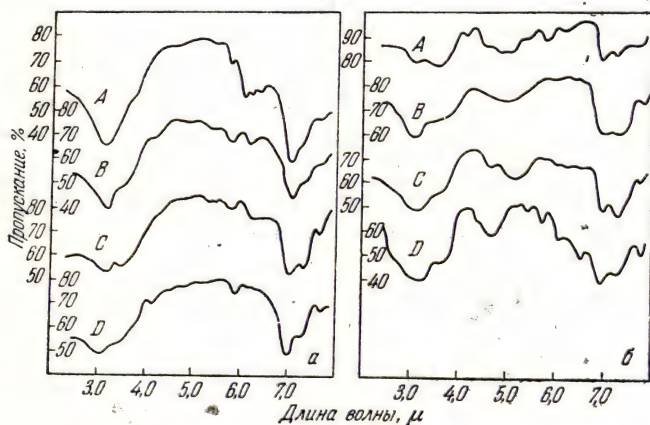


Рис. 254. Изменение спектра поглощения резины в зависимости от растяжения [172].

так как она может пройти незамеченной при очень малых присадках серы или при наличии водородной связи. При наличии конфигурации—C—S—C—можно предвидеть полосу около 13μ , а при наличии связи C—S в группировке—C—S—S—C—зону поглощения за пределами 20μ . Появление в спектре вулканизированного каучука новых полос при $10,4$ и 17μ приписывали (по крайней мере впредь до уточнения) соответственно связям C=S и S—S. Вулканизация лишь незначительно сказывается на полосе поглощения каучука при 6μ , что свидетельствует о ненасыщенности сильно вулканизированного каучука. Само собой разумеется, что при окислении каучука немедленно обнаруживаются максимумы поглощения при 3 и $5,8 \mu$, которые характеризуют колебания OH и C=O. Добавление сажи приводит лишь к расплыванию полос без каких-либо иных заметных изменений спектра.

Вильямс с сотрудниками исследовали образцы каучука, подвергнутого деформации. На рис. 254, а показан спектр слоя кау-

чука толщиной 0,045 мм в нормальном состоянии (кривая *A*) и при радиальном растяжении с увеличением площади на 100, 200 и 300% (кривые *B*, *C*, *D*). Образцы, подвергавшиеся в течение нескольких часов растяжению при обращении их за счет естественной упругости в исходное состояние, дают тот же спектр, что и перед испытанием. На рис. 254, *б* показаны кривые пропускания образцов каучука, растянутых до предела пропорциональности (увеличение площади в 11—13 раз). После такого опыта часто появляется довольно или весьма интенсивная полоса 4,8 μ , отсутствовавшая в спектре нерастянутого каучука.

Позднее Вильямс показал, что линейное растяжение, превышающее 100% от исходной длины, смещает в коротковолновую сторону спектра полосу при 11,95 μ . Совместные радиальное и линейное растяжения приводят к увеличению коэффициента поглощения и ослаблению коэффициента отражения. Явления эти нарастают по мере уменьшения длины волны.

По данным Барнса, Вильямса, Дэвиса и Гизека, инфракрасная спектрография позволяет производить анализы смесей натурального и синтетического каучука.

В целом нужно отметить, что даже при исследовании полимеров не приходится опасаться расплывчатости инфракрасных полос поглощения и непригодности их с аналитической точки зрения. Это лишь подтверждает высказанное нами мнение, что инфракрасные спектры могут быть непосредственно использованы для исследования высокомолекулярных веществ определенного состава.

Разные виды применения. В числе прочих исследованных смесей отметим нитроалканы, уксусную кислоту и уксусный ангидрид, терпены (α -пинен определяется в концентрациях ниже 2% в смеси с камфеном, дипентеном, терпиноленом, циклофенхеном), этиловый спирт в ацетальдегиде (чувствительность не менее 0,5%), циклогексан и циклогексанон, и т. д.

В промышленности часто бывает полезно выявить и определить содержание галоидопроизводного в смеси с одним или несколькими другими. На рис. 255 представлен частный случай хлористого метилена в смеси с хлороформом. Хлористый метилен обнаруживают по полосе 7,93 μ . Равным образом можно обнаружить в хлористом этилене хлористый пропилен по полосам 8,44—7,27 μ , а также бромоформ в хлороформе и т. д.

В отношении веществ, представляющих интерес для биологии, отмечается возможность определения изолейцина в лейцине с точностью не менее 5%, при условии, что первое из этих веществ содержится в количестве не менее 5%.

Пирло [173] определил в продуктах облучения эргостерола содержание витамина D_2 . Для этой цели он использовал полосу

при $8,5 \mu$, отсутствующую в спектре эргостерола (рис. 256). Точность приблизительно 2%.

Чувствительность метода зависит от многочисленных факторов и изменяется от случая к случаю. Один продукт можно обнаружить при содержании в 0,01%, а другой — пропустить при содержании в 5%. Исследование изменения полосы при $0,96 \mu$ (характерной

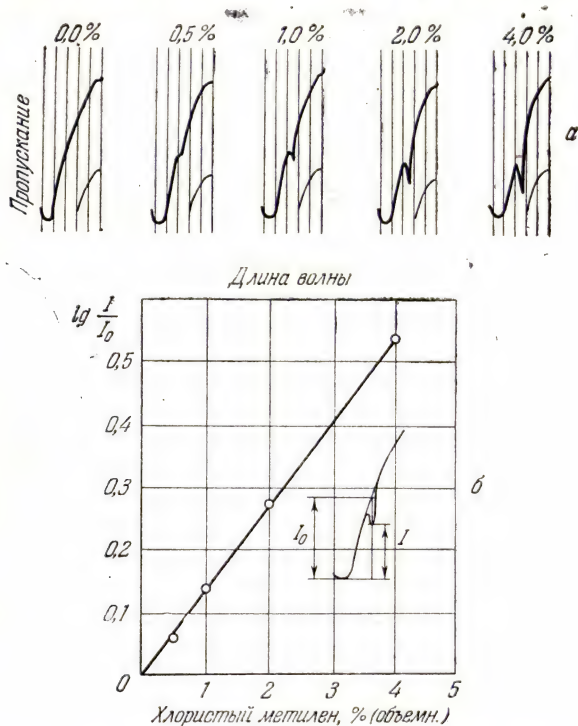


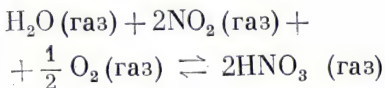
Рис. 255. а—поглощение раствора хлористого метилена в хлороформе (интервал $7,50-8,3 \mu$); б—определение хлористого метилена по полосе $7,93 \mu$ [162].

для связи О—Н) при различных степенях разведения бутилового спирта в четыреххлористом углероде показало, что бутиловый спирт можно определять в концентрациях до 0,001 (см. рис. 359, стр. 535).

Ввиду крайне сильного поглощения инфракрасного излучения водой последнюю можно довольно легко обнаружить в различных веществах. Если речь идет, например, о соединениях типа ацетона, то чувствительность метода позволяет выявлять концентрации менее 0,00001.

Мы увидим ниже, что спектр воды в жидком состоянии сильно изменяется при растворении ее в неполярных растворителях. Отсюда следует, что при использовании в качестве растворителей таких веществ, как CS_2 , необходимо удостовериться в том, что они абсолютно безводные. В этих растворителях легко обнаружить следы воды порядка 0,05 г/л.

Несмотря на то, что в настоящее время в этой части известны пока лишь немногочисленные примеры, мы обращаем внимание на возможности, которые сулят инфракрасные спектры поглощения с точки зрения исследования химических равновесий по изменению интенсивности одной или нескольких полос поглощения, характерных для одной из компонент в смеси паров или газов. Например, по Джонсу (1943 г.) в реакции



один из максимумов поглощения при $1,4 \mu$ (обертон колебания OH) попадает в область, где ни водяной пар, ни перекись азота, ни кислород

не обладают собственным поглощением. Тем же методом можно убедиться, что при реакции не образуется азотистой кислоты, одна из полос поглощения которой, хотя и близкая к $1,4 \mu$, резко отличается от полосы азотной кислоты. Мы подчеркиваем, что для существования в инфракрасной области непрозрачных зон окрашенность газов отнюдь не является необходимым условием.

Анализ смесей без спектрального разложения. До настоящего времени метод анализа без спектрального разложения применялся к смесям в газообразном или парообразном состоянии, хотя он может найти применение и к жидким или твердым телам. Во всех схемах, как и в методиках, описанных выше, применяют избирательное поглощение веществами в инфракрасной области. Сюда подчас относят также и избирательную эмиссию нагретых газов. Обзор по данной теме дан в статье Фасти и Пфунда [174].

В одном из аппаратов Пфунда (рис. 257) газ, присутствие которого желают определить, нагревают пламенем F . Тем же газом заполняют небольшую камеру R , в которой помещают батарею термоэлементов. Отклонение гальванометра, подключенного

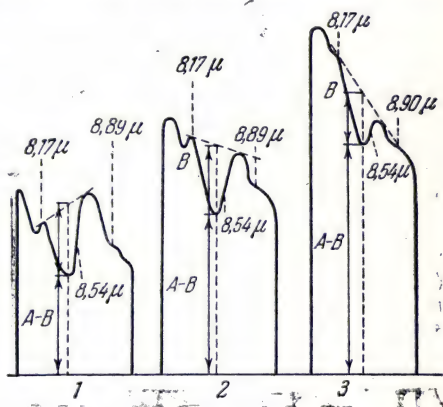


Рис. 256. Определение витамина D_2 . 1 — концентрация 0,034 г/мл CS_2 ; 2 — концентрация 0,055 г/мл CS_2 ; 3 — концентрация 0,089 г/мл CS_2 [173].

к батарее, уменьшается, если анализируемая смесь в трубке P , где раньше находился воздух, содержит этот газ. Два вогнутых зеркала с отверстиями расположены с таким расчетом, чтобы излучение

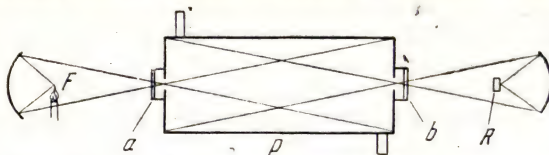


Рис. 257. Прибор для анализа газов без спектрального разложения лучей [175].

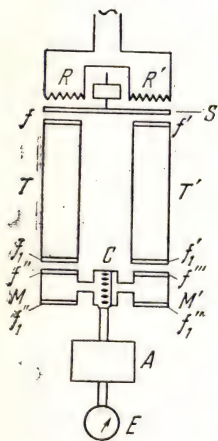
трижды пробегало через трубку. Отверстия, предназначенные для прохождения пучка света, закрываются окнами a и b . Бауэр описывает прибор, основанный на аналогичном принципе, а также прибор, построенный по дифференциальной схеме.

В последнем источник инфракрасного излучения образует два идентичных пучка, из которых один пропускается через трубку с определяемым газом в количестве, достаточном для практически полного поглощения характеризующего его излучения, а другой — через аналогичную трубку с воздухом.

Две идентичные термобатареи соединены навстречу друг другу в одной и той же цепи. Каждая из них подвергается облучению одним из пучков. При помещении прибора в атмосферу с газом, который содержится в первой трубке, равновесие нарушается, так как ослабляется лишь второй пучок (в первом все поглощаемые лучи уже были поглощены).

Изобретенный Луфтом прибор «Ugas» вполне пригоден для технических измерений (рис. 258). Инфракрасные лучи, испускаемые двумя накаливаемыми сопротивлениями R и R' , модулируются вращающимся сектором S и проходят через две трубки T и T' , закрытые с обоих торцов пластинками из каменной соли или из слюды. Трубка T заполнена воздухом и служит эталоном, трубка T' заполняется анализируемым газом. Мерные камеры M и M' содержат тот же газ и отделяются друг от друга мембранным конденсатором C . Поскольку поглощение в трубках T и T' неодинаково, между камерами M и M' возникает переменная разность давлений. С помощью конденсатора C разность давлений преобразуется в переменный ток, который после усиления в A и выпрямления обеспечивает работу регистрирующего самописца с пером E .

Рис. 258. Прибор «Ugas» для анализа газов без спектрального разложения [176].



Это позволяет вести непрерывное наблюдение за изменением содержания анализируемых газов. Периодическое прерывание испускаемого сопротивления излучения преследует своей целью не только генерирование в цепи конденсатора модулированного тока, но и предотвращение нагрева стенок камер T , T' , M , M' . Благодаря этому нагревается только газ, что и обеспечивает повышенную чувствительность прибора. В камеры T , T' , M , M' встроены окна ff_1 , $f'f'_1$, $f''f''_1$, $f'''f'''_1$ из каменной соли или слюды, благодаря чему камеры эти герметичны, и прибором «Uras» можно подчас пользоваться без повторной градуировки в течение нескольких недель.

Важно отметить, что чувствительность прибора «Uras» можно изменять (в зависимости от определяемого газа) простым изменением длины аналитических трубок. Например, для CO_2 длина трубок может изменяться в пределах от 1 см до 1 м. Прибор может быть сделан портативным.

При определении содержания какой-либо из компонент газовой смеси влияние всех прочих компонент устраняют с помощью поглощающих фильтров; в качестве последних можно использовать трубки надлежащей длины, заполненные этими «паразитными» газами. Пользуясь такой методикой, удастся, например, определить содержание этилена в смеси с ацетиленом, метаном, этаном, пропиленом и бутиленом.

Были также созданы так называемые «Комбинированные Uras-аппараты» с несколькими эталонными трубками T . Каждая из них позволяет определять в смеси содержание того газа, который в ней находится.

Все эти приборы представляют большой интерес для промышленности. Они отличаются большой прочностью и могут быть доверены даже персоналу, не обладающему высокой квалификацией. Эти аппараты позволяют, в частности, осуществлять непрерывный

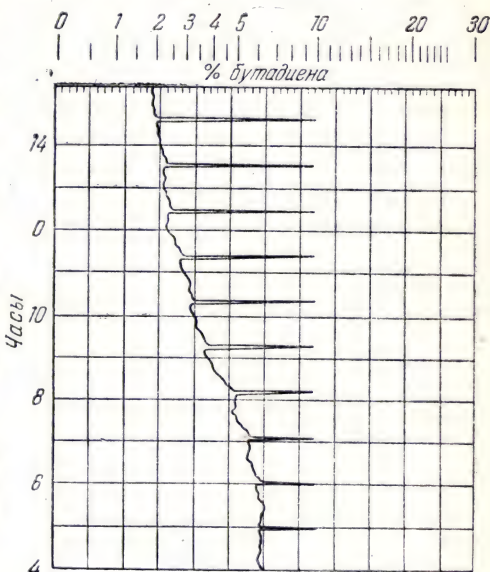


Рис. 259. Непрерывная запись в течение нескольких суток содержания бутадиена, полученная с помощью прибора, работающего без спектрального разложения на инфракрасных лучах [177].

контроль с автоматической записью на барабане. На рис. 259 показаны изменения содержания бутадиена в смеси с бутиленами. Эти изменения были прослежены на протяжении нескольких суток.

Принцип применим также к анализу жидкостей, но получение очень тонкой струи жидкости (с максимальной толщиной в несколько сотых долей миллиметра) без нарушения при этом однородности смеси представляет собой трудную задачу.

Описанные методы позволяют с точностью и без труда определять следы таких газов, как окись углерода, углекислый газ, метан, водяной пар. Можно, например, точно и легко определить количество углекислого газа, выделяющегося в процессе брожения виноградного сахара или же при газовом обмене в мускуле лягушки.

В табл. 25 мы приводим по Фасти и Пфунду [174], сводные данные о чувствительности определений.

Таблица 25

Определяемый газ	Область применения, %	Прочие газы, содержащиеся в смеси	Предельная чувствительность, %	Причина ограничения чувствительности
CO	0,1	Пушечный пороховой дым	0,005	Свойства конструкции Примеси
CO ₂	0,1	Продукты сгорания бензина	0,1	
CO	0,5	—	0,05	
HCN	0,5	H ₂ O—2%, CO ₂ —5%	0,03	—
CO ₂	0,1	H ₂ O—2%	0,002	Свойства конструкции —
H ₂ O	0,3	CO ₂ —0,04%	0,01	

Водяной пар, который является единственной, кроме углекислого газа, компонентой воздуха, поглощающей в инфракрасной области спектра, не служит помехой, так как в приведенных примерах его полосы поглощения лежат далеко от характеристических полос остальных газов.

§ 22. Инфракрасные спектры отражения

ПРИМЕНЕНИЕ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ОТРАЖЕНИЯ К ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ

Исследование спектров отражения связано, в общем, с большими трудностями, нежели изучение спектров поглощения тех же веществ, причем органическим соединениям свойственны обычно низкие коэффициенты отражения. То же, как правило, можно

сказать и о растворах органических или неорганических соединений.

Исследование инфракрасных спектров отражения представляет, однако, несомненный интерес для неорганической химии и для решения минералогических вопросов. Часто случается, что поглощение в кристалле слишком велико, чтобы этот кристалл можно было исследовать по методу пропускания. Иногда хрупкость кристаллов не позволяет отшлифовать из них тонкие пластинки. В таких случаях исследование коэффициента отражения дает о структуре кристаллического состояния такие сведения, которые, например, невозможно получить методом рентгеноструктурного анализа порошков. Напомним также, что определение коэффициентов отражения R при нулевом угле падения дает возможность вычислить показатели преломле-

ния по формуле Френеля $R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2$, когда величиной $n\kappa$ можно пренебречь по сравнению с $(n-1)$ (здесь κ — коэффициент экстинкции.) Мы видели также (стр. 238), что R зависит и от испускательной способности вещества E .

Удовлетворительные спектры отражения можно получить, пользуясь кристаллами с нечеткой внешней структурой или поверхностями, состоящими из мозаики мелких кристаллов (которые при работе в поляризованном свете должны иметь надлежащую направленность), или, наконец, с пластинками из порошкообразных материалов, спрессованных под высоким давлением. Эта методика позволяет изучать многие вещества, которыми экспериментатор не располагает в виде кристаллов достаточно крупных размеров.

Спектры отражения (рис. 260) промеряют точно так же, как и спектры поглощения, с помощью записывающих или незаписывающих спектрографов, описание которых было дано выше. На щель спектрографа с помощью вогнутого зеркала M приводят изображение источника света, отраженного от исследуемого вещества A . Далее, для каждой длины волны сравнивают интенсивность измеренного таким образом излучения с интенсивностью, полученной после замены вещества эталонным образцом, коэффициент отражения которого известен.

Эталонное зеркало устанавливается в положение B и может быть точно подставлено вместо пластинки A , например, с помощью салазок, перемещаемых по направляющим. Обычно в случае правильного (зеркального) отражения в качестве эталона применяют

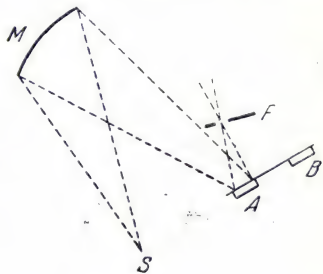


Рис. 260. Измерение коэффициента отражения твердых тел.

тщательно отполированный слой серебра, а при нерегулярном отражении — вещество вроде углекислого магния или окиси магния. При исследовании пигментов или порошкообразных веществ вместо истинного коэффициента отражения приходится рассматривать среднюю отражательную способность (*réflexance*), представляющую собой взятый по полусферической поверхности интеграл рассеянного во всех направлениях излучения.

Нередко представляет интерес исследовать отражение (или поглощение) поляризованных лучей. В введении было указано, что инфракрасное излучение так же поддается поляризации, как

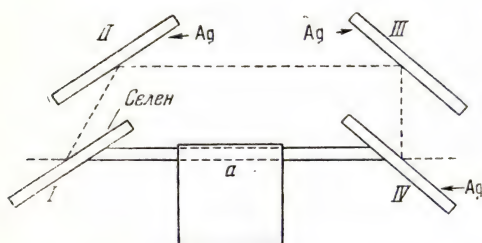


Рис. 261. Отражательный поляризатор (по Пфунду).

и видимые или ультрафиолетовые лучи. «Поляроиды», даже обладающие в близкой инфракрасной области повышенным пропусканием неполяризованного света (62% при 0,8 μ , 80% около 1 μ против 6% при 0,4046 μ , 18% при 0,4358 μ и 32% при 0,5460 μ), в данной области, по видимому, непригодны.

Ранее автор отмечал возможность применения этого свойства для отделения инфракрасных лучей от видимых. До тех пор, пока исследуемая область не слишком далека от видимой части спектра, в ней можно применять те же поляризаторы (призмы Николя, призмы из шпата и т. д.), что и для видимого света. За пределами $\lambda=3 \mu$ обычные поляризаторы начинают слишком сильно поглощать и для поляризации приходится прибегать к отражению. Несмотря на относительно большую потерю энергии, с последней можно мириться при наличии поляризаторов крупных размеров.

Предложенный Пфундом селен благодаря своему относительно высокому (не меньше 19%) и практически постоянному коэффициенту отражения дает наилучшие результаты в пределах от 1 до 13 μ и применялся примерно до 24 μ ¹⁾.

При правильной установке селенового зеркала под брэгговским углом падения можно добиться полной поляризации. Нужно

¹⁾ Мы считаем, что некоторые кристаллы, как бромид или иодобромид таллия (44% TlBr, 56% TlI, известный также под наименованием KRS'5), которые получают ныне синтетическим путем, должны дать хорошие результаты в качестве поляризаторов при отражении. Например, значение коэффициента распределения у иодобромидов от видимой части спектра до $\lambda=32 \mu$ превышает 2,29, мало изменяясь от 2 до 16 μ (данные Геттнера и Лизеганга, 1948 г.).

иметь в виду, что поляризация отражением всегда связана с потерями энергии и требует тщательной юстировки. На рис. 261 показана схема прибора с селеновым зеркалом I и тремя посеребренными зеркалами II , III , IV , который на практике применяется так же легко, как и простой николь. Систему поворачивают вокруг оси a , причем направление выходящего пучка света совпадает с направлением падающего пучка. Изображенная система дает вполне удовлетворительную поляризацию, но, как показал в 1947 г. Пфунд, требует применения очень больших селеновых поверхностей (10×30 см при работе с вогнутыми зеркалами диаметром 10 см). Во избежание этой трудности Пфунд вместо

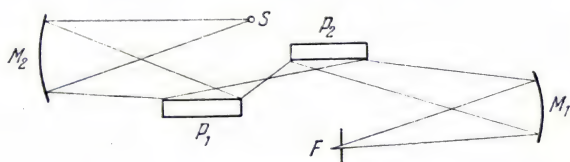


Рис. 262. Поляризующее устройство [178].

одного большого селенового зеркала использует зеркала P_1 и P_2 значительно меньших размеров, которые служат для отражения уже не параллельного, а сходящегося пучка (рис. 262). Если допустить деполаризацию в 1%, то углы падения можно изменять в пределах $59-77^\circ$, что позволяет применять сходящиеся пучки света.

Другие авторы, в частности Райт, помещают в поляризуемом пучке под надлежащим углом падения три пластинки хлористого серебра. После прохождения через эти пластинки пучок света полностью поляризуется. Можно, по-видимому, поляризовать пучки инфракрасного излучения пропусканием их через несколько последовательных слоев или пластинок и других веществ (например, по данным Эллиотта и Амброза, через тончайшие слои селена) при условии, что эти слои или пластинки будут мало поглощать исследуемое излучение и последнее на них будет падать под брюстеровским углом. Можно также, хотя это значительно сложнее, прибегнуть для поляризации инфракрасного излучения (в том числе и лучей с очень большими длинами волн) к проволочным решеткам. Такие схемы с трудом обеспечивают полную поляризацию излучения, но в то же время не сопряжены ни с какими избирательными потерями энергии.

Выше уже говорилось, что в длинноволновой части инфракрасного спектра некоторые вещества обладают весьма значительным коэффициентом отражения. То же наблюдается в остальной части спектра, до $\lambda = 20$ или 30μ . Так же как и в случае полос

поглощения, *характеристические максимумы отражения свидетельствуют о наличии в молекуле различных атомных группировок.* Например, все углекислые соли дают максимумы отражения около 6,5, 11,5 и 14 μ , все азотнокислые соли — около 7, 12 и 15,5 μ , все сернокислые соли — около 9 и 16 μ . Все эти максимумы относятся соответственно к группам CO_3 , NO_3 , SO_4 (рис. 263 и 264).

Как и следовало ожидать, эти максимумы отражения соответствуют обычно ярко выраженным

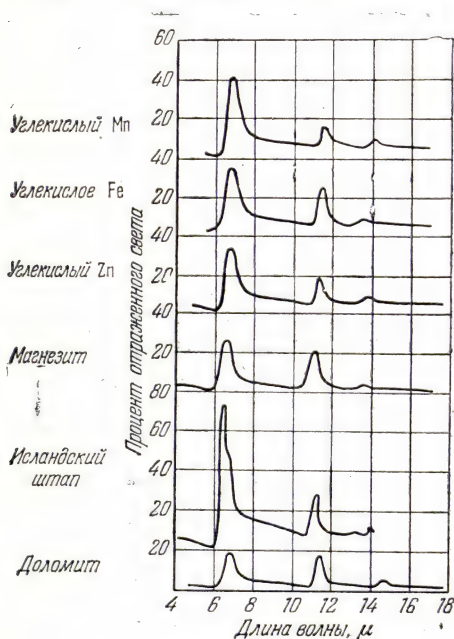


Рис. 263. Отражение инфракрасных лучей карбонатами [179].

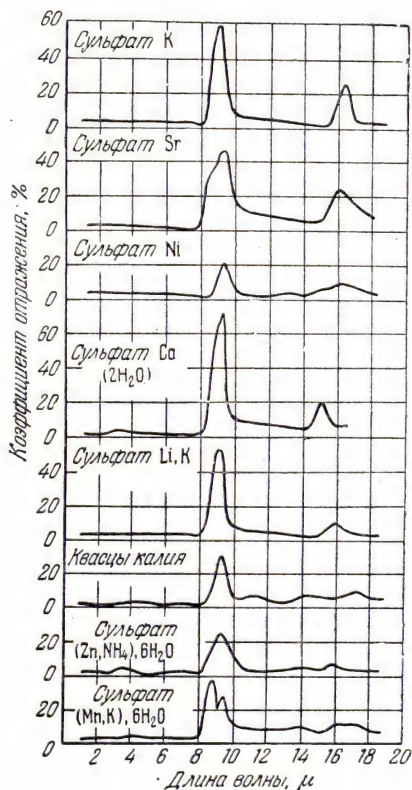


Рис. 264. Отражение инфракрасных лучей сульфатами [179].

и несколько смещенным максимумам поглощения. Например, Маттосси указывает, что при нагреве образца флуорита до 300° последний дал новый максимум поглощения при 7,1 μ , исчезнувший после промывки азотной кислотой; его приписывают образованию тончайшего слоя (порядка 10 атомных диаметров) углекислого кальция под влиянием углекислого газа и водяного пара, содержащихся в атмосфере.

В настоящее время известно довольно большое количество изученных подобным образом соединений. Это позволяет опреде-

лить наличие групп PO_4 , CrO_4 , Cr_2O_7 , SeO_4 , SO_3 , S_2O_6 в фосфорно-кислых, хромовокислых, двуххромовокислых, селеновокислых, сернистокислых, дитионовокислых солях и т. д. В данном случае речь идет о так называемых «внутренних частотах» характеристических групп в отличие от «внешних частот», зависящих от всех компонент молекулы или от кристаллической решетки и находящихся в значительно более отдаленной части спектра. На рис. 265 для барита и целестина показаны максимумы отражения, не характеризующие собой непосредственно группу SO_4 и изменяющиеся

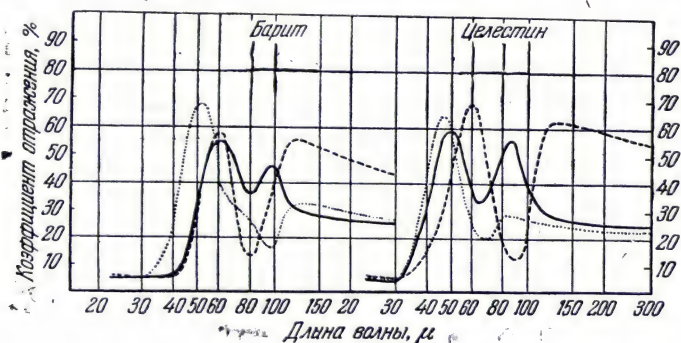


Рис. [265. Коэффициент отражения барита и целестина [180].

с направлением колебаний падающего излучения по отношению к осям кристалла. То же имеет место в отношении кальцита и арагонита, у которых максимумы соответственно наблюдаются при $\lambda=30$ и 94μ и при $\lambda=35$, (50) и 85μ .

Отражение кристаллами длинноволнового инфракрасного излучения еще почти не изучено. Это исследование наталкивается на значительные трудности, преодоление которых, однако, несомненно окупится, так как этот вопрос представляет очень большой интерес. Как уже отмечал Рубенс с сотрудниками, именно в этой области происходит незаметный переход от оптических к электрическим свойствам. При переходе за пределы полос избирательного отражения (или поглощения) показатель преломления, который вычисляют по коэффициенту отражения, практически больше не изменяется и стремится к квадратному корню из диэлектрической постоянной. Аналогичным образом определение ориентации осей (стр. 413) позволяет проверить другой вывод электромагнитной теории света: при относительно больших длинах волн оптические оси более не отличаются от осей, соответствующих наибольшему и наименьшему значениям диэлектрических постоянных (гипс, адуляр).

Наконец, сопоставление с данными спектров комбинационного рассеяния может дать важные сведения с точки зрения изучения строения кристаллов. Так, в частности, измерения в длинноволновой области инфракрасного спектра несомненно помогут проверить новые теории вращения и переноса молекул внутри элементарных кристаллов (для объяснения низкочастотных линий комбинационного рассеяния).

Для сугубо практического использования свойств избирательного отражения в инфракрасной области спектра нет никакой необходимости относить каждую группу к одному или нескольким

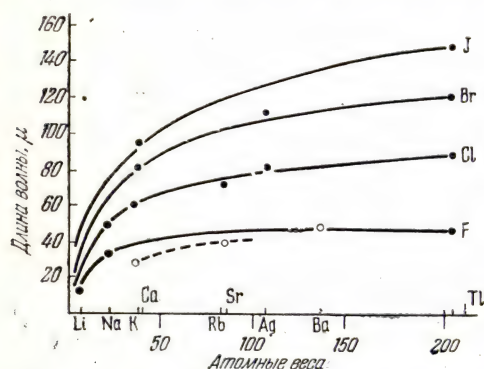


Рис. 266. Максимумы отражения галоидных производных [181].

явить зависимость смещения максимума отражения, с одной стороны, от атомного веса галоида, а с другой, — от атомного веса металла. На рис. 266 представлены максимумы отражения галоидных производных одновалентных металлов (сплошные кривые). Пунктирная кривая соответствует фторидам двухвалентных металлов. Точки для $PbCl_2$ и $HgCl_2$ укладываются на сплошную кривую.

Для других веществ также пытались увязать положения максимумов отражения с атомным весом металла. У карбонатов или нитратов в первом приближении можно еще обнаружить относительно закономерные смещения (это, вероятно, объясняется небольшим числом исследованных объектов). Однако при переходе к фосфатам, хроматам и т. д., даже при расположении металлов в порядке валентностей, результаты оказываются недостаточно удовлетворительными и закономерных смещений в соответствии с изменением атомного веса металла не заметно.

По мере развития исследовательских работ структуры полос отражения становились все более сложными. На рис. 267 показана кривая отражения кварца в области $\lambda \sim 8 \mu$, полученная на обыч-

определенным максимумам поглощения. Достаточно лишь знать о наличии у конкретного вещества полос поглощения с определенными интенсивностями в определенных областях спектра. Именно такой метод был применен Пфундом в 1945 г. к исследованию драгоценных камней.

Особенно детальному изучению подверглись галоидные производные. На основании полученных данных можно попытаться вы-

ном спектрографе, а на рис. 268 — кривая, снятая на спектрографе с очень большой дисперсией. Такие же результаты получаются при исследовании исландского шпата в области $6,5 \mu$ (рис. 269

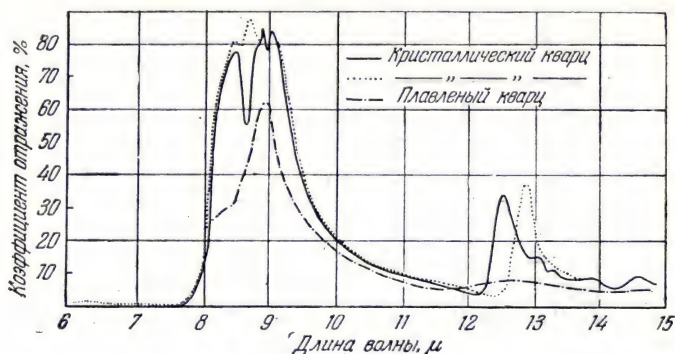


Рис. 267. Коэффициент отражения кварца [182].

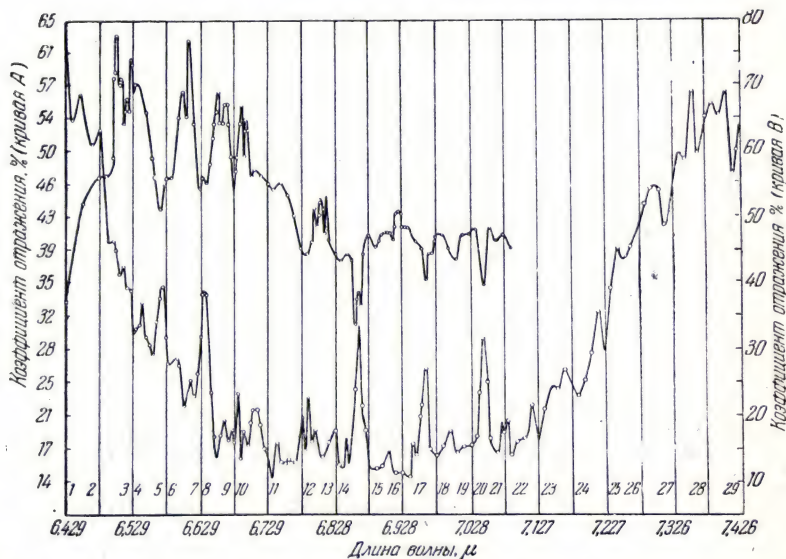


Рис. 268. Спектр отражения кварца (в области «металлического» отражения; тонкая структура) [183].

и 270). Установившегося объяснения этой тонкой структуры еще не существует. Можно думать, однако, что речь идет о явлении, аналогичном наблюдаемому во вращательно-колебательных спектрах газов (см. стр. 423). Эти данные свидетельствуют,

по-видимому, о том, что даже в таких жестких, казалось бы кристаллических, структурах, как у кварца, молекулы могут еще находиться в состоянии колебания и даже вращения.

Кроме того, до сих пор при расшифровке тонких структур инфракрасных спектров отражения (или поглощения) кристаллов

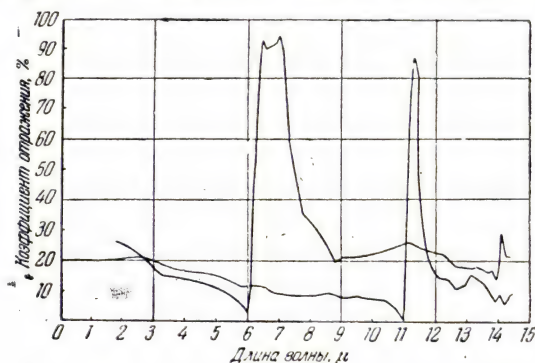


Рис. 269. Спектр отражения кальцита [184].

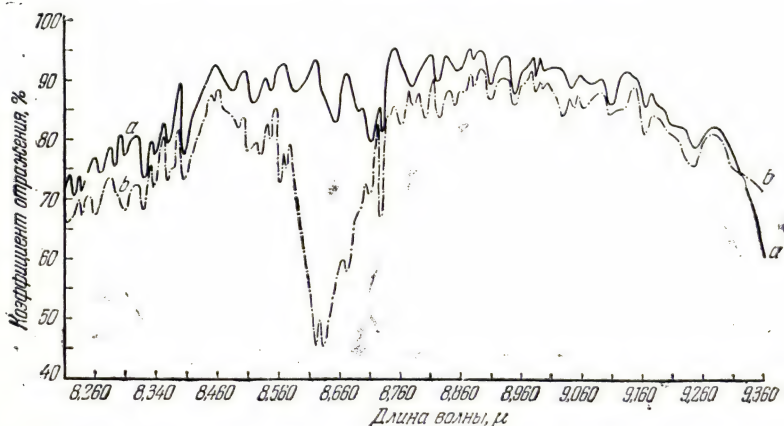


Рис. 270. Отражение кальцита в области его «металлического» отражения.

a — необыкновенный луч; *b* — обыкновенный луч [185].

еще, по-видимому, недостаточно учитывалось, что кристаллические ячейки содержат, как правило, по несколько молекул. По данным Кабанна и других авторов, один и тот же тип собственных колебаний, характерных для содержащейся в молекуле группы, может, таким образом, породить не одну, а несколько раздельных частот. Эти частоты могут быть активными или частично актив-

ными как относительно поглощения, так и относительно комбинационного рассеяния. Интересно отметить, что при связи двух или нескольких молекулярных групп, каждая из которых совершает одинаковое и неактивное в отношении поглощения колебание, возникает один или несколько типов колебаний, активных относительно инфракрасной области спектра. Несмотря на это, кажется невероятным, чтобы наличие многочисленных частот, обнаруженных в тонкой структуре кристаллов, могло быть объяснено одной лишь связью между колебаниями различных молекул кристаллической ячейки.

Отражение инфракрасного излучения от металлов и некоторых других веществ. Для практических целей весьма полезно иметь

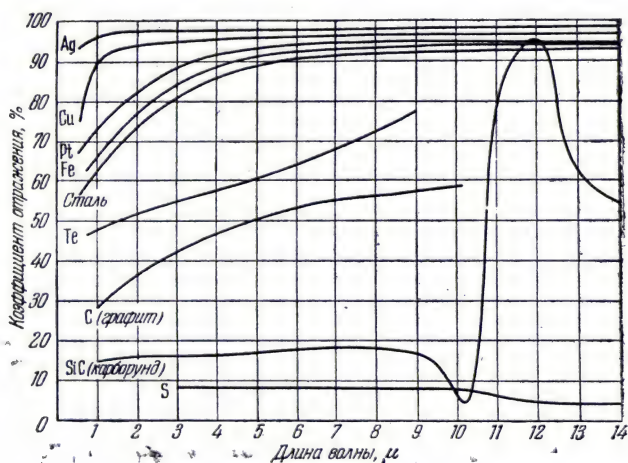


Рис. 271. Отражательная способность металлов и других веществ (по данным различных авторов).

значения отражательной способности металлов в инфракрасной области спектра. Как видно из рис. 271 и 272, этот коэффициент изменяется с длиной волны крайне просто: начиная от видимой части спектра, коэффициент отражения равномерно растет по мере перехода в инфракрасную область и более или менее быстро, в зависимости от рассматриваемого металла, асимптотически стремится к значению 100%. Железо (или сталь), платина или хром, которые относительно слабо отражают, например, лучи видимого спектра, приобретают высокий коэффициент отражения, как только длина волны становится больше 4—5 м. У некоторых металлов (цинка, алюминия и родия) наблюдается, впрочем, ряд аномалий. У первого, как это видно из рис. 272, около 1 м имеет место довольно узкий, но четкий минимум коэффициента отражения,

который удалось достаточно достоверно объяснить. Кобленц установил, что коэффициент отражения алюминия неуклонно возра-

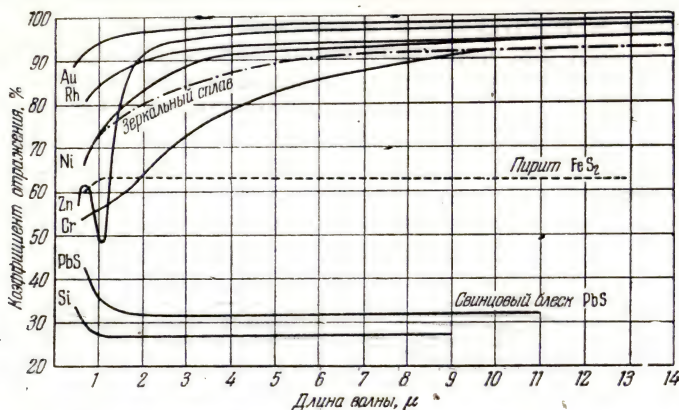


Рис. 272. Отражательная способность металлов и других веществ (по данным различных авторов).

стает от 73,8% при 1 μ до 97,3% при 12,03 μ. Следует отметить, что значения эти сильно

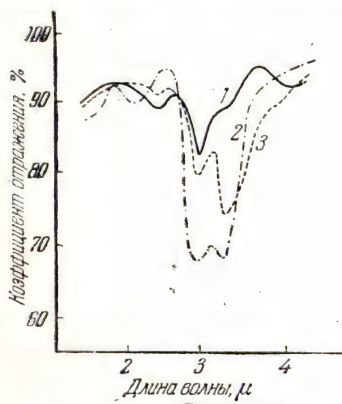


Рис. 273. Отражение от образца алюминия, нагревавшегося до 200° в течение 30 мин., а затем вновь покрывавшегося слоем бисульфата.

1 — в течение 5 мин.; 2 — в течение 10 мин.; 3 — в течение 7,5 мин. [186].

в самой близкой инфракрасной области спектра (а эта часть спектра особенно важна с точки зрения процессов сушки) до значе-

зависят от состояния поверхности, т. е. от наличия слоя окиси алюминия, обычно покрывающего этот металл. Когда металл хорошо отполирован (или подвергся анодному окислению), можно обнаружить слабо выраженный минимум коэффициента отражения при 0,8—0,9 μ наряду с другим, более заметным минимумом примерно около 3 μ. Систематические опыты с образцами, нагретыми до 200° в течение 30 мин. позволили выявить полосы поглощения, обусловленные слоями бисульфата (рис. 273). Отсюда следует, что при использовании полированного алюминия в качестве зеркала для инфракрасного излучения следует принимать меры предосторожности. Тем не менее, надлежащей химической или электролитической обработки алюминия можно довести его коэффициент отражения

ния 80—85%. В более отдаленной части спектра коэффициент отражения необработанного алюминия изменяется со временем, причем, по данным автора, слой окиси алюминия обладает очень сильным избирательным поглощением в области 9—11 μ (даже тончайшая пленка окиси алюминия, незаметная на пластинке из каменной соли, служившей ей в качестве носителя, полностью «срезает» эту область спектра). У родия в зависимости от условий, в которых производилось катодное распыление этого металла, Дюмке отмечает наличие минимума коэффициента отражения около 1 μ . Этот минимум соответствует гексагональной структуре родия. Наряду с этим слоем, где родий обладает кубической структурой, никаких аномальных явлений в этой области не обнаружено.

При измерении коэффициента отражения металлов в условиях высоких температур подчас наблюдают минимум при длине волны, слегка превышающей 1 μ . Этот минимум хорошо выражен около 3000° К у тантала, около 1850° К у платины, около 1625° К у палладия (данные Мак-Коули). Мы не можем сказать, отвечают ли такие минимумы характерным свойствам металлов или же они связаны с изменением отражающей поверхности вследствие нагрева. У вольфрама до 2067° К коэффициент отражения между видимой частью спектра и 2 μ изменяется нормально. При росте температуры и длинах волн менее 1,27 μ он увеличивается и, наоборот, уменьшается в этих же условиях при $\lambda > 1,27 \mu$, что согласуется с кривой испускательной способности (см. рис. 136, стр. 250).

На рис. 271 представлен также коэффициент отражения теллура, который изменяется примерно так же, как у металлов. Весьма своеобразна кривая изменений коэффициента отражения углерода (графита). Последний очень слабо отражает лучи видимого спектра, излучение же с $\lambda \approx 10 \mu$ отражает на 60%. Сера, напротив, обладает в пределах от 3 до 14 μ слабым коэффициентом отражения (7—9%). Аналогичные свойства имеет кремний (см. рис. 272). Сульфиды металлов (пирит, свинцовый блеск и т. д.), хотя глешне и напоминают металлы, не обладают высокими коэффициентами отражения, возрастающими с длиной волны инфракрасного излучения. Кривая коэффициента отражения карборунда имеет особую форму: при 12 μ она характеризуется весьма высоким максимумом избирательного отражения. В остальной части спектра это соединение отражает менее 20% падающего излучения.

Отражение инфракрасного излучения от порошков. Отражение инфракрасного излучения от порошков обусловлено целым рядом факторов, из которых главными являются: коэффициент экстинкции вещества, из которого состоят порошки, взятого в массивном состоянии, размеры частиц и сцепление между ними, а также их показатель преломления.

Если для получения гладкой поверхности порошкообразное вещество сильно спрессовать, то коэффициент отражения такой

поверхности будет практически равен коэффициенту отражения хорошо отполированного кристалла. Например, у углекислого кальция, как и у мрамора, в области $6,5-7 \mu$ будет наблюдаться весьма интенсивный максимум отражения. Как уже указывалось выше, эти свойства дают возможность изготовлять пластинки для работы по методу остаточных лучей из веществ, которые трудно получить в виде достаточно крупных кристаллов.

Рассмотрим теперь однородный слой порошка, полученный путем простого посыпания плоской поверхности. Многочисленными трудами различных авторов (Пфунд, Пфунд и Сильвермен, Барнс и Боннер, Барнс, Брайант и др.) показано, что если в массивном состоянии вещество по отношению к инфракрасным лучам «прозрачно», то порошковый слой будет рассеивать лучи с длиной волны, малой по сравнению с частицами, и, наоборот, будет пропускать лучи с длинами волн, превосходящими размеры частиц. На этом принципе основаны фильтры, рассмотренные в гл. 3, стр. 175. Если же, наоборот, рассматриваемое вещество в некоторой области спектра имеет повышенный коэффициент экстинкции, то отражение от порошкового слоя в этой области окажется почти равным нулю. Например, кварц, который в области $8,5-9 \mu$ имеет такой же коэффициент отражения, как и металлы, в порошкообразном виде сильно поглощает эти лучи. Изложенные свойства позволили придать «избирательность» таким приемникам, как болометр, термостолбик и пр. (см. § 14). В соответствии с этим, как уже было отмечено автором, возогнанные при давлениях порядка 1 мм рт. ст. и представляющиеся в виде мелких частиц металлы дают слои с крайне низкими коэффициентами отражения (т. е. почти черные) в инфракрасной области спектра, по крайней мере до 15μ . Как показали Пфунд и Сильвермен, объяснение, сводящееся к рассмотрению мелких частиц, имеющих высокий коэффициент экстинкции, как ловушек излучения оказывается несостоятельным (слои золотой или алюминиевой черни, которые полностью поглощают видимую часть спектра, по точно не известной причине пропускают 90% излучения при $\lambda=10 \mu$). После агломерации этих мелких частиц металла, например путем нагрева, слой становится блестящим и хорошо отражает свет.

Для некоторых видов применения целесообразно подобрать такое сочетание пигментов, которое слабо отражало бы видимую часть спектра и, наоборот, не поглощало бы лучи близкой части инфракрасного спектра (во избежание, например, нагрева от солнечного излучения). Сандерсон, изучавший эту задачу в 1947 г., показал [187], что используемые пигменты должны иметь высокие коэффициенты экстинкции в видимой части спектра и, наоборот, низкие — в близкой инфракрасной области спектра. Наиболее подходящими являются вещества с высокими показателями преломления, а для обеспечения рассеяния инфракрасных лучей

в слое и во избежание пропускания их без рассеяния следует подбирать частицы относительно крупных размеров.

На рис. 274 и 275 показана отражательная способность органического пигмента с низкой кроющей способностью и стибинового

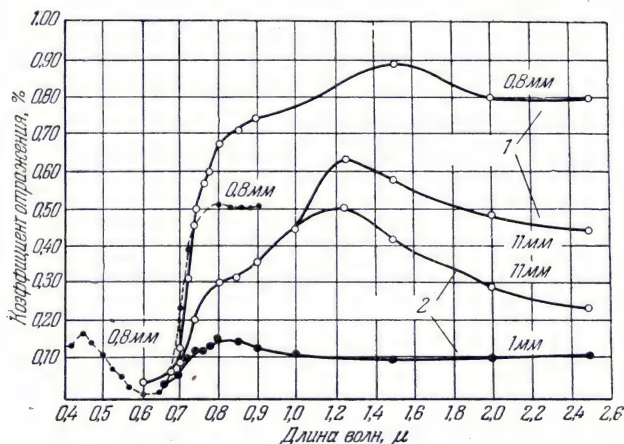


Рис. 274. Спектральная отражательная способность краски с органическим пигментом.

1 — на белой подложке; 2 — на черной; пунктирная кривая — «пропускание» [187].

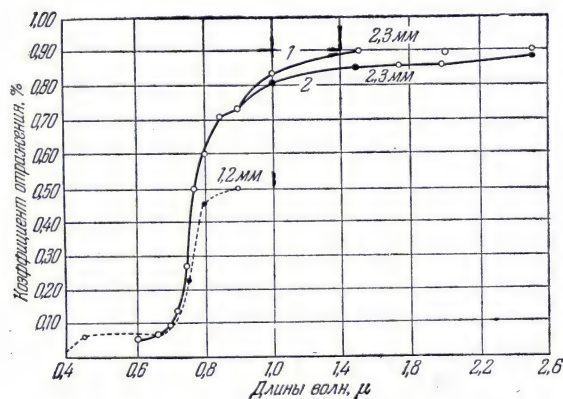


Рис. 275. Спектральная отражательная способность стибина.

1 — на белой подложке; 2 — на черной; пунктирная кривая — «пропускание» [187].

пигмента с хорошей кроющей способностью. В первом случае отражательная способность двух слоев почти одинаковой толщины

(0,8 и 1 мм) в зависимости от нанесения их на белую или на черную подложку дает значительные расхождения. В последнем случае влияние подложки, по тем же данным, незначительно. Как органический пигмент, так и стибин сильно поглощают видимую часть спектра и хорошо пропускают близкую инфракрасную часть спектра. Однако у первого показатель преломления невысок, в то время как значение показателя преломления второго близко к 4. В некоторых случаях возникает потребность в зеленой краске с высоким коэффициентом отражения по отношению к инфракрасным лучам. Такая задача ставится, когда желают выполнить камуфляж, незаметный даже при фотографировании в инфракрасных лучах, как это указывалось, например, в гл. 2.

Кобленц определил коэффициент отражения различных веществ в порошкообразном виде. Он изучил различные виды сажи, используемые для покрытия приемников (батарей и т. д.) (см. стр. 130), различные пигменты, кирпич и т. д. Полученные им данные (табл. 26) представляют в ряде случаев практический интерес.

Таблица 26

Коэффициенты отражения некоторых пигментов (%)

Вещество	0,95 μ	4,4 μ	8,8 μ	24 μ
Оксид кобальта Co_2O_3	2,5—4	13,9	11,8—14,6	5,9
» меди CuO	25,3	15,2	—	4,4
» хрома Cr_2O_3	44,6	32,9	5,0	8,2
» свинца PbO	—	50,6	25,6	9,5
» железа Fe_2O_3	41,0	29,9	3,7	9,1
» иттрия Y_2O_3	—	31,4	11,1	10
Хромат свинца PbCrO_4	—	41,2	4,74	7,4
Оксид алюминия Al_2O_3	87,7	20,8	1,34—1,64	6,5
» тория ThO_2	—	46,9	7,11	10,0
» цинка ZnO	86,4	8,4	3,2—2,1	5,1
» магния MgO	—	16,0	2,5	9,1
» кальция CaO	—	22,3	3,6	6,2
» циркония ZrO_2	84,1	23,2	5,1	5,4
Карбонат свинца PbCO_3	90,8—94,5	29,2	8,3—13,2	6,9
» магния MgCO_3	89,4	10,8	4,1	8,8

Например, для изготовления наилучшей белой краски следует подобрать пигмент с максимумом отражения в видимой части спектра и минимумом в пределах 6—10 μ . Отвечающая этому условию оксид цинка имеет в видимой части спектра более низкий коэффициент отражения, нежели свинцовые белила, и поэтому можно применять смесь обоих этих пигментов. Карбонаты, суль-

фаты, силикаты и т. д. в пределах $7-9 \mu$ имеют полосы поглощения, что следует учитывать при практических применениях.

Отражательная способность некоторых материалов. Для определения оптимальных условий защиты от холода и тепла важно выяснить характер лучеиспускания поверхностями обычно применяемых материалов. Поскольку испускание источников носит

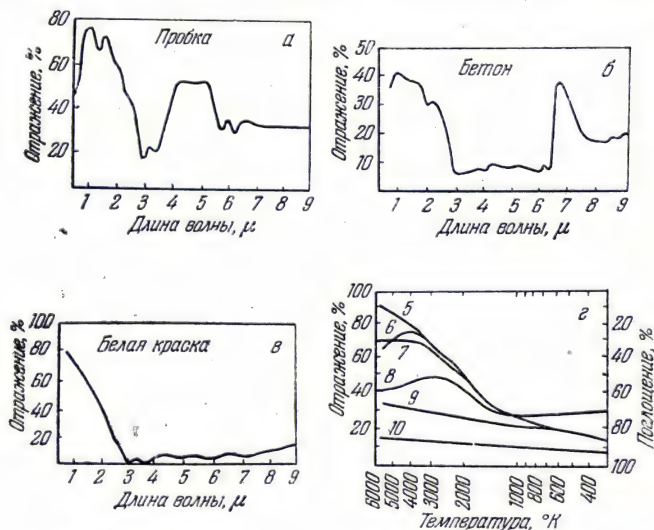


Рис. 276. Отражение и поглощение различных материалов:

5 — бумага (среднее значение); 6 — дерево (средние значения);
7 — одежные ткани; 8 — кожа; 9 — мягкий серый каучук;
10 — коричнево-красный линолеум [189].

разнообразный характер (у некоторых из них, высокотемпературных, например у Солнца, максимум излучения лежит в видимой части спектра, у других, с более низкой температурой, максимум смещается в сторону больших длин волн, см. стр. 239), следует определять не полное излучение исследуемых веществ, как это обычно делается, а спектральное распределение энергии. Вместо непосредственного измерения испускания значительно легче, как это сделал Зибер [189], определить коэффициент отражения для различных длин волн инфракрасного спектра и применить далее закон Кирхгофа для вычисления испускательной способности (см. стр. 238). На рис. 276, а, б, в даны в качестве примеров значения коэффициента отражения для пробки, бетона и белой лаковой краски. Следует отметить, что коэффициент отражения последней при $\lambda > 3 \mu$ очень низок, т. е. рассматриваемая краска в этой области ведет себя, как «черное тело». Как общее правило,

коэффициент отражения изменяется в широких пределах: одно и то же вещество может обладать в некоторых частях инфракрасного спектра защитными свойствами, в других — играть роль активного поглотителя. Учитывая эти обстоятельства, можно для каждого вещества определить отражение или поглощение всего излучения, испускаемого источниками при различных температурах (в предположении, что источники эти излучают, как черное тело). На рис. 276, *г* показано отражение и поглощение глобального излучения черного тела при различных значениях температуры для различных материалов.

ПРИМЕНЕНИЕ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И ОТРАЖЕНИЯ В МИНЕРАЛОГИИ И КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Мы попытаемся показать, каким образом исследование отражения или пропускания инфракрасных лучей может дополнить в этой области сведения, полученные иными методами. Знание остаточных лучей, например, крайне полезно, для изучения свойств кристаллической решетки. Последние же, как известно, связаны с другими физическими постоянными, как-то: сжимаемостью, атомным радиусом, удельной теплоемкостью, которые не всегда поддаются непосредственному измерению.

Для определения характеристических максимумов различных групп в кристаллах очень выгодно вести исследование в поляризованном свете. Например, у карбонатов (см. рис. 269) констатируют следующее:

а) в отрицательных одноосных кристаллах колебания с длинами волн $\sim 6,5$ и 14μ происходят в направлении обычного луча, а при длинах волн $11,5 \mu$ — в направлении необычного луча;

б) в двуосных кристаллах оба первых максимума, по-видимому, расщепляются на два собственных колебания, которые относятся соответственно к осям b и c , в то время как третье колебание, по-видимому, связано с осью a .

У нитратов средняя длина волны, равная 12μ , отвечает, по-видимому, необыкновенному лучу, а длины волн 7 и $15,5 \mu$ — обыкновенному; у сульфатов же при поляризации излучения источника оба максимума около 9 и 16μ (рис. 277) в случае одноосного или двуосного кристалла соответственно распадаются на две или на три составляющие. Эти данные для кристаллографа отнюдь не безразличны, так как даже для простейших соединений (вроде тех, которые мы рассматривали) они могут привести к ряду интересных соображений о расположении атомов.

При исследовании кристаллов органических соединений также выгодно работать в поляризованном свете. При изучении, например, кристалла p , p' -дибромдифенилкетона спектр сильно изменяется в зависимости от того, как направлен электрический вектор — параллельно или перпендикулярно к оси b .

Отметим, что, по данным Байи, в близкой инфракрасной области (в данном случае при длине волны линии цезия $0,8521 \mu$) можно применить обычно используемые в минералогии средства (т. е. поляризационный микроскоп, исследование отражения, определение брюстеровского угла и показателя преломления и т. д.), с применением вместо субъективных средств наблюдения фотоэлемента, чувствительного к инфракрасной области спектра, в сочетании

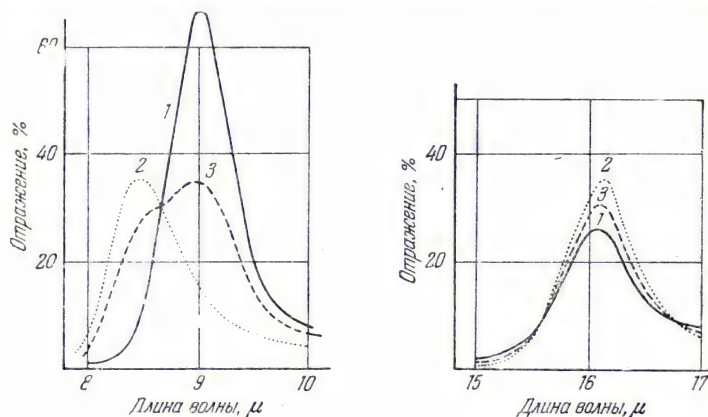


Рис. 277. Отражение от кристаллов двойной соли сульфатов натрия и калия [179].

1— электрический вектор, перпендикулярный к оси; 2— электрический вектор, параллельный оси; 3— естественный свет.

с ламповым усилителем. Орсель еще ранее показал целесообразность применения такой методики в видимой и ультрафиолетовой частях спектра.

Общезвестен интерес, который представляет собой применение рентгеновских лучей к определению структур минералов, расположения атомов, межатомных и межмолекулярных расстояний. Само собой разумеется, что использование инфракрасных спектров не означает отказа от рентгеновского анализа; напротив, речь идет о взаимном дополнении обоих методов. Приведем несколько примеров.

а) Напомним, что ряд легких элементов, как, например, водород, не дают резких дифракционных пятен на рентгеноструктурных диаграммах. Для размещения атомов водорода в кристаллической решетке нужно исследовать колебания с частотами инфракрасного спектра, в которых участвуют эти атомы (например, колебания групп OH или CH_2 , которые известны с наибольшей достоверностью). Метод сводится к изучению в естественном или поляризованном свете вариации интенсивностей максимумов поглощения или отражения, которые можно отнести к определенным

группам. Например, в случае бруцита было установлено, что первый обертон $\sim 1,4 \mu$, соответствующий валентному колебанию О—Н, полностью отсутствует в спектре, когда пучок света падает на вырезанную параллельно плоскости спайности пластинку под прямым углом. Этот обертон вновь появляется, если поставить пластинку под некоторым углом по отношению к пучку. Между тем известно, что для появления полосы поглощения в процессе колебания, вызванного прохождением световой волны, электрический момент молекулы должен изменяться. Отсутствие максимума поглощения в спектре кристаллического бруцита прямо свидетельствует о неизменности электрического момента.

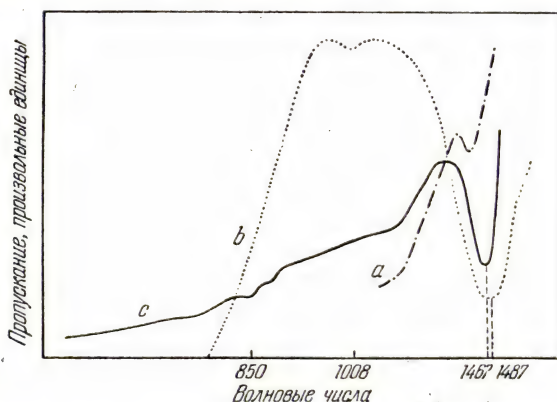


Рис. 278. Пропускание кристаллического бруцита при толщине 0,7 мм (кривая *a*), порошка бруцита (кривая *b*) и гидрата окиси магния (кривая *c*).

Для кривых *b* и *c* толщина слоя меньше 0,01 мм [190].

Благодаря этому можно установить, что связь О—Н параллельна оси шестого порядка кристалла. Эти материалы подтверждаются, кстати, результатами наблюдений в других областях спектра.

Например, из рис. 278 видно, что гидрат окиси магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при 1467 см^{-1} и порошкообразный бруцит при $\sim 1487 \text{ см}^{-1}$ имеют максимум поглощения, который можно отнести за счет деформационного колебания группы ОН; этот максимум становится заметным уже при толщине поглощающего слоя меньше 0,01 мм (кривые *c* и *b*). При толщине слоя 0,7 мм кристаллический бруцит (кривая *a*) дает в той же области лишь небольшую полосу, не являющуюся максимумом поглощения, так как она существует в спектре источника. У тонкоизмельченного бруцита, наоборот, оси кристаллов принимают по отношению к направлению пучка

света случайные направления, что вызывает поглощение, поскольку среднее статистическое изменение электрического момента в таком случае отлично от нуля.

На рис. 279 показано поглощение инфракрасного излучения в пентаэритрите при различной ориентации кристалла. Объяснение — то же, что и в случае бруцита.

Аналогичные явления наблюдаются у пленки полиэтилена. Интенсивности всех полос в близкой инфракрасной области спектра, 8237 (сл.), 5782 и 5671 (сильн.), 4322 и 4271 (очень сильн.), 4216 (средн.), а также в области 4180—4080 см^{-1} изменяются в зависимости от направления плоскости поляризации падающих лучей; особо замечательной является, однако, полоса 4216 см^{-1} , появляющаяся лишь в случае, когда электрический вектор совпадает с направлением растяжения пленки, и обладающая при этом большей интенсивностью, чем в неполяризованном излучении. Глатт и Эллис (1947 г.) отмечают возможность наличия ориентированных водородных связей в кристалле янтарной кислоты: эти связи располагаются почти параллельно оси кристалла *c*. Таким образом, нет ничего удивительного в том, что, по данным Крукса, в широкой области поглощения 3250—2300 см^{-1} наблюдаются значительные изменения интенсивности (от 75 до 1,5%) в зависимости от направления электрического вектора. Это явление, однако, не так резко выражено в случае адипиновой кислоты, поскольку водородные связи здесь также параллельны оси *c*, но последняя имеет наклон по отношению к поверхности кристалла.

В работе, проведенной в Сорбонне над двенадцатью кристаллами разных типов (силикатами, сульфатами и т. д.) [192], показано, что в поляризованном свете в диапазоне 0,9—2,4 μ интенсивность полос поглощения сильно изменяется в зависимости от направления падающего колебания по отношению к осям кристалла (рис. 280). В некоторых случаях ряд максимумов полностью исчезает. Эти данные очень полезны для размещения молекул воды в кристаллической решетке.

Неоднократно отмечалось нами, что спектры поглощения или отражения металлических соединений не позволяют с точностью выявить влияние катиона. То же имеет место в отношении кристаллов, в которых металлы до сих пор представлялись

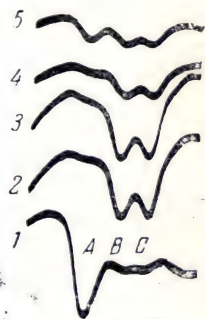


Рис. 279. Абсорбция пентаэритрита [191].

1 — кусок параллелен оси a_2 ; электрический вектор параллелен c (толщина кристалла 0,88 мм); 2 — пучок направлен параллельно оси c ; электрический вектор — под углом 10° к оси a_1 и 80° к оси a_2 (толщина кристалла 0,98 мм); 3 — пучок направлен параллельно оси c ; электрический вектор — под углом 90° к вышеуказанному направлению (толщина кристалла 0,98 мм); 4 — пучок направлен параллельно оси a_2 ; электрический вектор параллелен оси a_1 (толщина кристалла 0,88 мм); 5 — кристаллический порошок.

«прозрачными» в инфракрасной области спектра, а измерения не позволяли разместить их в кристаллических ячейках (напротив, с помощью рентгеновских лучей размещение металлов осуществляется очень легко).

б) Знание положения атомов в кристалле не всегда оказывается достаточным для определения атомных группировок. Например, долго считалось, что кварц (горный хрусталь) отвечает унитарной формуле SiO_2 . Исследование типов колебаний приводит, напротив, к заключению, что кварц содержит группу SiO_4 , коэффициент отражения которой близок к металлическому в области 8,5—9 μ . Формула в таком случае должна иметь вид $(\text{SiO}_4)\text{Si}$. Более того, каждый раз, когда у силикатов имеется в этой области высокий

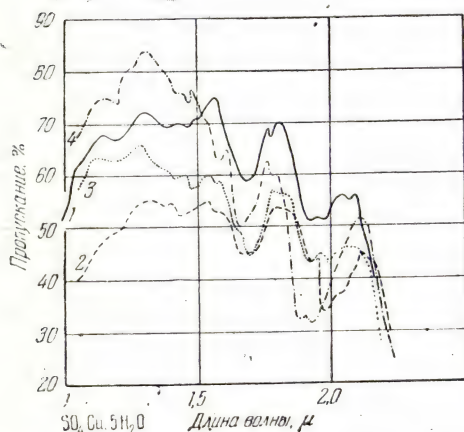


Рис. 280. Спектральные кривые пропускания пластинки сернокислой меди (толщина слоя 0,20 мм), перпендикулярной к биссектрисе острого угла оптических осей при различной ориентации плоскости поляризации падающего излучения [192].

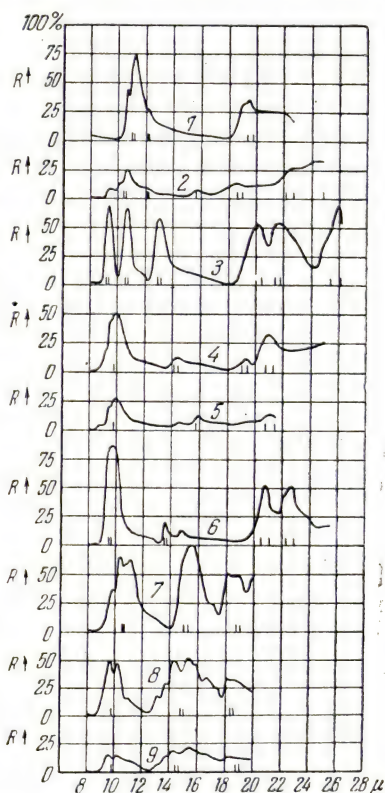


Рис. 281. Спектральные кривые отражения силикатов [193].

1—файялит; 2—оливин; 3—бен-тонит; 4—нефелин; 5—канкринит; 6—содалит; 7—топаз; 8—кианит; 9—андалузит.

коэффициент отражения, можно предполагать наличие в них группы атомов, аналогичной SiO_4 .

Исследование можно продолжить рассмотрением колебаний (см. стр. 471) группы SiO_4 . Если эта группа обладает правильной

тетраэдрической симметрией, то в инфракрасной области спектра можно предвидеть лишь два основных вида колебаний, каждое из которых будет трижды вырожденным. Первое колебание, которое при пониженной симметрии распадается на две-три полосы, и является причиной изложенных выше явлений. На рис. 281 изображены спектры отражения нескольких силикатов. Мы видим, что в зависимости от природы и от структуры этих соединений наблюдаются значительные изменения положений максимумов отражения. При переходе от структур кварцевого типа к структурам типа титанита наблюдают смещения максимумов в сторону больших длин волн, что Шефер и др. [193, 194] связывают с понижением степени полимеризации групп SiO_4 .

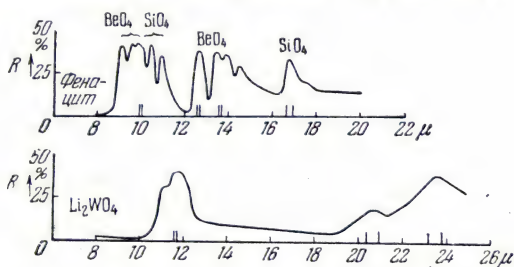


Рис. 282. Отражение инфракрасного излучения от фенацита и Li_2WO_4 [194].

Второе основное колебание находится в области 18—22 μ . Внешним проявлением его является избирательное отражение. Кроме этого, появляется и другой вид колебания (пульсация), которое не должно было бы проявляться при наличии свободной группы SiO_4 в виде инфракрасной полосы поглощения. То обстоятельство, что в области 12,5 μ встречаются иногда сильные полосы поглощения, свидетельствует либо о деформационных колебаниях группы SiO_4 , либо о том, что последняя входит в замкнутое кольцо, состоящее из трех или шести тетраэдров. Это объяснение кажется более правдоподобным, но не позволяет заключить, что наличие колец постоянно сопровождается полосой при 12,5 μ ; необходимо, чтобы кольца эти образовались как в берилле, бентоните, кордиерите, апофиллите, или же чтобы они являлись определяющим элементом структуры, как в кварце. Матосси с сотрудниками отметил также наличие максимумов в области 14—18 μ как признак наличия октаэдрических групп (см. рис. 281).

При изучении силикатов, структура которых бывает обычно крайне сложна, небезынтересно показать наличие некоторых группировок. Например, в фенаците (рис. 282) эти максимумы относят к группам BeO_4 и SiO_4 . При исследовании Li_2WO_4 группа WO_4 в рассматриваемой области дает одну характеристическую

полосу, но спектр указывает на отсутствие группы LiO_4 . Применение метода инфракрасных спектров, конечно, не ограничивается приведенными примерами. Эти спектры аналогичным образом используются для исследования и других силикатов (метасиликатов), а также многих иных неорганических соединений.

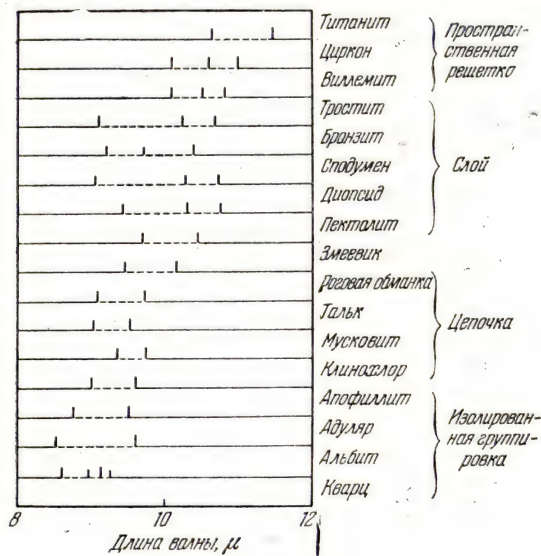


Рис. 283. Максимумы отражения силикатов.
Вертикальные штрихи показывают положения основных максимумов [194].

Силикатные стекла дают два максимума отражения, при 9,5 и 22 μ , свидетельствующие о наличии тетраэдрической группы SiO_4 . При наличии других окислов первая из этих полос смещается в сторону больших длин волн. В табл. 27 приведены некоторые данные, полученные Матосси и Блушке.

Таблица 27

Отношение $\text{BaO} : \text{SiO}_2$		Положение максимумов отражения, μ			
0,42	—	9,37	—	23 (приблизительно)	
0,62	—	9,59	—	23	»
0,69	7,2	9,41	—	23	»
1,03	—	9,68	—	23	»
1,05	—	9,67	—	23,5	»
1,06	—	9,64	—	22,5	»
1,36	7,4	10,2	14,83	23	»

Приведенные данные о силикатах позволяют заключить, что возрастание числа посторонних ионов все более затрудняет взаимную связь между тетраэдрами, приводя к смещению полос в сторону больших длин волн (т. е. к положениям, соответствующим структуре с изолированными группами). При сопоставлении спектров стекол, постоянно содержащих кремнезем, но с присадкой Ва или Pb, оказывается, что явление это скорее зависит от числа и величины посторонних ионов, нежели от их массы. Само собой разумеется, что при рассмотрении стекол без кремнезема соответствующие полосы исчезают. Например, в случае борных стекол максимумы при 7,2, 11,5 и 14,28 μ , вероятно, относятся к группе BO_3 .

Исследование инфракрасного спектра алмаза позволяет заключить о наличии двух видов этого минерала, имеющих общие полосы поглощения 4, 4,6, 5,0 μ (сильн.), 2,8 и 3,15 μ (средн.), 9,05 μ (средн.). Сильные полосы поглощения при 7,8 и 8,73 μ наблюдаются только у некоторых образцов. Эти данные пытались объяснить гипотезой о четырех разновидностях алмаза, из коих две с решетками, имеющими тетраэдрическую симметрию, а две с решетками, имеющими октаэдрическую симметрию. Если принять эту гипотезу, то становится понятно, что правила отбора для колебаний решетки в обоих случаях будут отличаться. Тем не менее, между индийской школой Кришнана и Раманатана, с одной стороны, и школой Сюзерленда, — с другой, в 1948 г. по этому поводу еще велись споры.

в) С теоретической стороны интерес представляют два вопроса: расчет собственных частот кристаллической решетки и появление вторичных максимумов.

Согласно теории Борна, частоты остаточных лучей в кристаллах представляют собой предельные частоты колебаний кристаллической решетки периодического строения. Последние могут быть определены только по данным спектров поглощения. Пользуясь в случае каменной соли тончайшими пластинками толщиной 0,17—3,6 μ , можно с точностью измерить положение максимума поглощения в области остаточных лучей; как показывают формулы дисперсии, этот максимум соответствует искомой собственной частоте. В результате получаем данные, приведенные в табл. 28.

Схождение между вычисленными и измеренными величинами, в общем, оказывается довольно удовлетворительным. Следует отметить, что в соответствии с теорией приведенные в табл. 28 длины волн не совпадают с длинами волн остаточных лучей. Полную трактовку этого вопроса можно будет дать лишь после непосредственного определения показателей преломления этих веществ в длинноволновой части спектра. Само собой разумеется, что положение измеренных максимумов отличается от спектральных зон, выделенных фильтрами Христиансена (см. стр. 178)

Таблица 28

Вещество	Длины волн λ , μ		Вещество	Длины волн λ , μ	
	измеренные	вычисленные		измеренные	вычисленные
LiF	32,6	—	NaBr	74,7	71,4
NaF	40,6	—	KBr	88,3	88,0
TlF	67,5	—	RbBr	114,0	—
NaCl	61,1	61,6	CsBr	134,0	—
KCl	70,7	74,5	NaJ	85,5	84,6
RbCl	84,8	—	KJ	102,0	108,3
CsCl	102,0	—	RbJ	129,3	—
TlCl	117,0	—			

Уточненные промеры отражения и поглощения в кристаллах заставили изменить классическую теорию дисперсии; знание коэффициентов поглощения и отражения позволяет вычислить для разных длин волн показатель преломления и коэффициент экстинкции κ . Оказалось, что значения последнего, измеренные в коротковолновой части зоны поглощения, выше, чем теоретически вычисленные, в длинноволновой же части полосы поглощения они ниже.

У целого ряда кристаллов наблюдают вместо одного два максимума отражения (или поглощения), причем второй лежит в более коротковолновой области спектра (около 17 μ для LiF, 25 μ для NaF, 39 μ для NaCl, 46 μ для KCl и т. д.).

Учитывая обе эти группы наблюдений, приходится рассматривать уже не гармонический, а ангармонический осциллятор, в котором падающая энергия распределяется между колебаниями: основным, гармоническими и комбинационными. В отличие от молекул кристаллы имеют широкий спектр собственных колебаний, зависящий от длины волны возбуждающего колебания. Если эта длина волны велика по сравнению с межатомными расстояниями, как в дальней части инфракрасного спектра, то вместо этого спектра можно рассматривать лишь узкую область частот, практически не зависящую от длины волны возбуждающего колебания (остаточные лучи).

Допускают, что такой сплошной спектр состоит из (составных) комбинационных частот оптической ветви и акустической ветви типа $\nu_1 \pm \nu_2$ (в случае молекул эквивалент акустических колебаний представляет собой перенос с нулевой частотой). Можно показать, что при некоторых длинах волн происходит накопление активных колебаний. Сумма $\nu_1 + \nu_2$ примерно равна $\nu_0/\sqrt{2}$ (где ν_0 — предельная частота) и соответствует измеренным

вторичным максимумам. Для каменной соли расчет дает приблизительно 42μ вместо измеренного значения 39μ . Что касается частоты $\nu_1 - \nu_2$, то ее значение соответствует очень большим длинам волн (400μ в случае каменной соли) и существование ее еще не вполне доказано.

Последней теорией объясняется также, почему возможные комбинационные частоты типа $\nu_1 - \nu_2$ вызывают общий рост коэффициента поглощения с коротковолновой стороны полосы, а не только в месте вторичного максимума.

Следует отметить, что упомянутая кристаллодинамическая теория, разработанная главным образом Борном, отнюдь не является единственной предложенной. В 1943 г. Раман заметил, что многочисленные слабые линии в спектре комбинационного рассеяния нельзя отнести к обертонам или комбинационным частотам $3n - 3$ типов внутренних колебаний n неэквивалентных атомов кристаллической ячейки (см. гл. 7). Поэтому Раман ввел 21 тип дополнительных колебаний этой решетки, при которых эквивалентные атомы соседних ячеек колеблются в противофазе. Эти колебания неактивны в отношении комбинационного рассеяния; однако некоторые обертоны их и комбинационные частоты относительно этого явления разрешены (комбинационное рассеяние второго порядка). Необходимо отметить, что хотя не все ожидаемые по теории Рамана колебания должны дать комбинационные линии или инфракрасные полосы, число их все же весьма велико. Например, для кристаллической сверхрешетки кварца с $n=9$ можно теоретически предвидеть 189 колебаний. У некоторых кристаллов (например, у кальцита, гипса, кварца) ряд найденных инфракрасных полос поглощения отнесен индийскими исследователями к частотам, вычисленным для такого спектра второго порядка. Еще в свое время при рассмотрении кристаллов MgO Барнс и Бреттен обратили внимание на невозможность объяснить появление некоторых полос поглощения за счет обертонов или комбинационных линий и предложили интерпретацию их в рамках классической теории.

г) Вода в жидком состоянии является одним из наиболее активных поглотителей инфракрасного излучения. Сильнейшие зоны поглощения воды отмечаются при $\lambda=6; 3; 1,5 \mu$ и т. д. Слои воды (в жидком состоянии) толщиной всего в несколько микрон полностью отфильтровывают всю часть спектра с длинами волн свыше 6μ (см. рис. 148, стр. 280). Однако в то время как вода в жидком состоянии дает широкие полосы поглощения, вода, содержащаяся в минералах при повышенной дисперсии, характеризуется значительно более резкими полосами. Представляется также, что кристаллизационная вода, как правило, отличается менее интенсивным поглощением, нежели эквивалентный слой жидкой воды.

В этой главе будет приведен сначала ряд общих сведений. Из дальнейшего мы увидим, что вода может входить в состав минералов самым различным образом и что применение инфракрасных спектров к исследованию роли воды в строении минералов особо плодотворно.

Кристаллизационная вода. В этом случае обнаруживаются все полосы поглощения воды; это показывает, что обособление в химических формулах группы H_2O (как это делается, например, в формулах квасцов, сульфатов и т. д.) совершенно обоснованно. Тем не менее, минералы с высоким содержанием воды часто можно изучать в проходящем свете, в то время как слой несвязанной воды сравнимой толщины оказывается совершенно непрозрачным для исследуемого излучения.

До некоторой степени можно даже выявить и различия в поведении молекул воды, содержащихся в одном и том же соединении. Например, еще с давних пор известно, что сернокислая медь, кристаллизующаяся с пятью молекулами воды, теряет четыре из них при относительно низкой температуре. Последняя молекула воды связана значительно прочнее, чем остальные, что сказывается в изменении спектра поглощения. Этот вопрос был уже затронут на стр. 328.

Следует отметить, что в поляризованном излучении свойства воды максимумы отражения в одноосных кристаллах расщепляются на две, а в двуосных кристаллах — на три компоненты. Таким образом, кристаллизационная вода представляется изотропной в изотропных кристаллах и ведет себя так, как будто она является одноосной или двуосной в соответствующих кристаллах (рис. 284).

При исследовании строения кристаллов нельзя отбрасывать молекулы воды, обычно трудно поддающиеся исследованию с помощью одних лишь рентгеновских спектров, поскольку последние не дают возможности определить положения атомов водорода. Существенным дополнением в этом случае являются инфракрасные спектры поглощения.

Конституционная вода. Известны многие неорганические вещества и минералы, у которых обычно не наблюдается максимумов поглощения или отражения при $\lambda=6 \mu$ при одновременном наличии в спектре максимума при $\lambda=3 \mu$ и его обертонов. Как впервые отметил Кобленц, эти наблюдения свидетельствуют, по-видимому, о том, что молекулы воды в этих кристаллах имеют форму иную, чем H_2O . Это дает основание записать формулы манганита, бруцита и гидраргилита без выделения группы H_2O соответственно в следующем виде: $\text{MnO}(\text{OH})$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$. Такие формулы согласуются с тем обстоятельством, что минералы эти не могут отщеплять воду без разложения.

Можно констатировать, что положение наблюдаемых полос поглощения у каждой гидроокиси различно. Положение основного максимума колеблется примерно в пределах $2,7-3 \mu$. На стр. 557 читатель увидит, какие выводы можно сделать отсюда в отношении связей группы ОН.

При одновременном наличии групп ОН и кристаллизационной воды (например, сегнетова соль $\text{KООС}-\text{СНОН}-\text{СНОН}-\text{COONa}$, $4\text{H}_2\text{O}$) спектры, само собой разумеется, сильно усложняются,

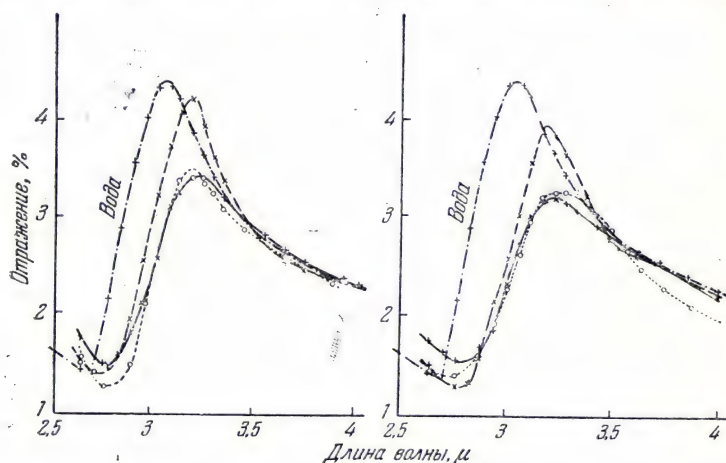


Рис. 284. Спектральные кривые отражения инфракрасного излучения от двойного сульфата и селената аммония и никеля [195].

и для исследования их приходится прибегать к спектрографам со значительно большей дисперсией.

Кроме обоих указанных видов участия воды в строении минералов, имеется еще ряд не вполне выясненных случаев. Например, часто допускают, что в цеолитах вода химически не связана, а находится лишь в виде «твердого раствора». Такие минералы пропитаны водой, как губка, и удаление из них воды не меняет строения их кристаллической решетки. Инфракрасный спектр поглощения опала с различным содержанием воды (рис. 285) содержит все полосы поглощения воды в жидком состоянии, подтверждая тем самым изложенную точку зрения.

При дегидратации полосы воды становятся все менее и менее интенсивными. Содержание воды в опале можно определить путем простого наблюдения за интенсивностью полосы $\lambda=3 \mu$ (рис. 286). Чувствительность метода позволяет определить воду в количествах менее 0,001. Следует указать, тем не менее, что инфракрасные спектры поглощения до сих пор не были полностью использованы для выяснения строения указанных веществ.

Иногда случается, что частичное или полное обезвоживание минерала делает его более или менее непрозрачным в видимой части спектра. Если инфракрасная часть излучения поглощается в неодинаковой степени, то потери за счет рассеяния от образца к образцу изменяются и уже не позволяют прийти к определенным выводам (на основании личных опытов автора, проведенных над хлоритами).

Известно, что пластичность каменной соли и сопротивление ее расщеплению по плоскостям спайности сильно возрастают после

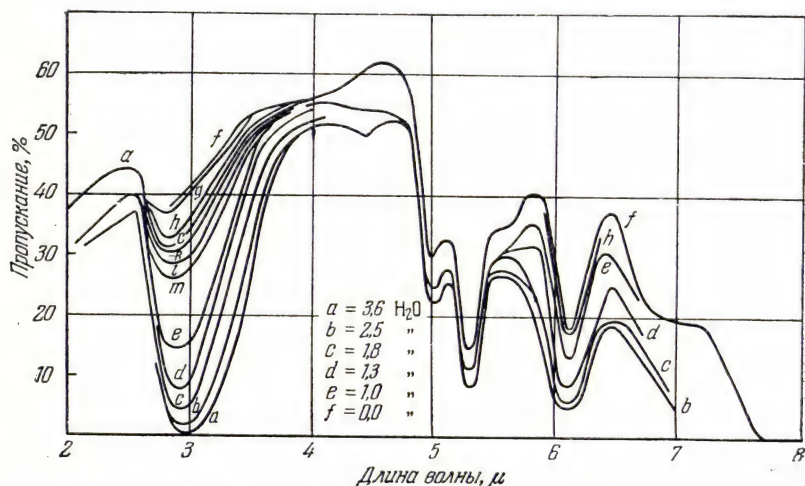


Рис. 285. Дегидратация опала [196].

погружения ее на короткий отрезок времени в воду. Благодаря этому удается, например, согнуть в кольцо пластинки из каменной соли толщиной 1—2 мм. Барнс показал, что поглощение при $\lambda = 3 \mu$ обработанной таким образом каменной соли связано с содержащейся в ее кристаллах водой, так как оно возрастало с толщиной пластинок. Речь идет, таким образом, о внутреннем, а также о поверхностном влиянии за счет воды, адсорбированной на поверхностных щелях.

Известен целый ряд явлений, не присущих одним лишь инфракрасным спектрам, но особенно часто наблюдающихся в этой области. Сюда относится, например, аномальная дисперсия, встречающаяся довольно редко в видимой части спектра, но наблюдаемая почти во всех кристаллах, где удалось установить многочисленные максимумы и минимумы отражения (или пропускания). Замечательные примеры использования этих свойств были рассмотрены нами на примере фильтров Христиансена (см. стр. 178). Однако прямых исследований в областях аномальной дисперсии

этих твердых тел, по-видимому, не было сделано; здесь ограничились лишь вычислениями показателей преломления на основе коэффициентов отражения и пропускания. В 1948 г. такие измерения проводились в Сорбонне, и первые данные, которые получила Рамадье, свидетельствовали о возможности использования

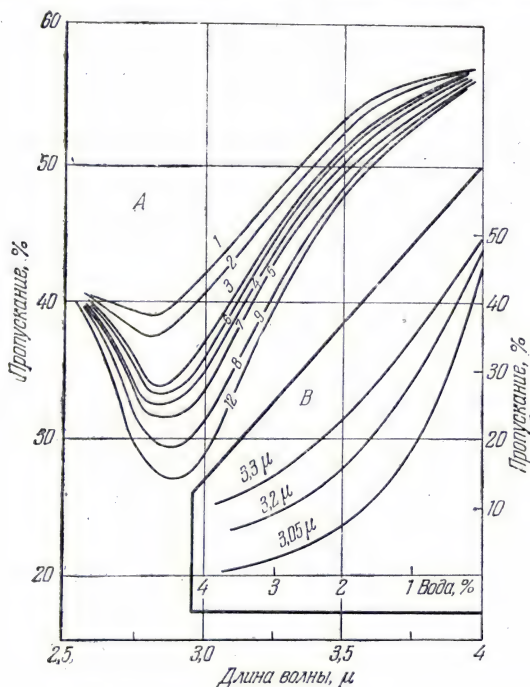


Рис. 286. Повторная гидратация опала [196].

А — кривые пропускания после повторной гидратации в течение 1, 2, 3, ..., 12 суток; В — изохроматические кривые пропускания при различном содержании влаги.

интерференционного метода. Показатели преломления кальцита в области $\lambda=7-15 \mu$ изменяются в пределах от 2 до 6, а затем, в близкой инфракрасной области, принимают гораздо более низкие значения. Трудность таких измерений обусловлена, конечно, очень сильным поглощением кристаллов в исследуемой области и необходимостью ведения опытов с надлежащим образом ориентированными пластинками толщиной всего в несколько сотых долей миллиметра.

Во многих кристаллах в инфракрасной области спектра была обнаружена *значительная дисперсия оптических осей симметрии*. Эти оси, как было указано выше, при больших длинах волн откло-

няются от положения, занимаемого ими в видимой части спектра, стремясь к положению, соответствующему радиоволнам. В промежуточной области угол осей сильно изменяется и, как следо-

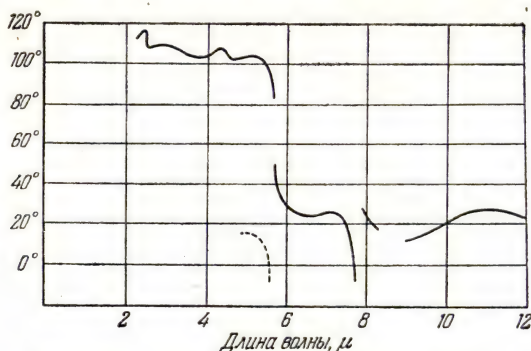


Рис. 287. Дисперсия оптических осей в гипсе [197].

вало ожидать, принимает аномальные значения в области максимального отражения (при $\lambda=8-9$ м, для группы SO_4 или SiO_4 в гипсе, адуляре и других минералах) (рис. 287). Такое определение дисперсии осей производилось обычным методом, заключающимся в измерении отражения или пропускания у

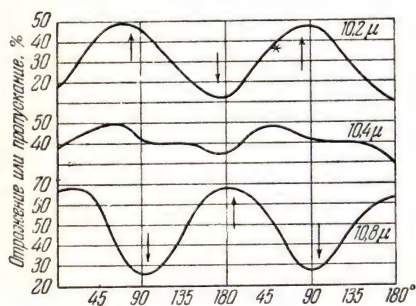


Рис. 288. Кривые «кручения», показывающие изменение отражения или пропускания у гипса при различной ориентации кристаллической пластинки [197].

кристаллических веществ в поляризованном свете с разными длинами волн.

При каждой длине волны в зависимости от ориентации пластинки по отношению к падающему колебанию коэффициенты пропускания или отражения изменяются согласно правильной синусоидальной кривой (рис. 288). (Если, как, например, при $\lambda=10,4$ м, кривая имеет неправильную форму, то данные замеров в расчет не принимают.)

Угол оптических осей определяется периодом синусоиды или же углом, на который нужно повернуть пластинку кристалла в ее плоскости, чтобы перейти от максимума к минимуму отражения (или пропускания).

В частности, например, между видимой частью спектра и $\lambda=2,6$ м, построение синусоиды оказывается иногда невозможным,

потому что отражательная (или пропускающая) способность слишком мало изменяется с азимутом. Пробел этот можно восполнить путем прямого измерения показателей преломления (n_g , n_m , n_p). Путем вычисления можно, далее, определить угол между осями значительно более точно, нежели предыдущим методом. Непосредственное измерение показателей преломления по методу полного внутреннего отражения было доведено для мусковита до $\lambda = 2,8 \mu$. Этот метод особенно прост в применении к кристаллам (даже двусосным) при наличии достаточно крупной тонкой пластинки, вырезанной перпендикулярно или параллельно биссектрисе угла осей, при условии учета направления нейтральных линий. У исследованного образца мусковита (представлявшего собой в видимом спектре двусосный кристалл) половинный угол осей изменялся от 70° на пределе видимого спектра до нуля при $2,53 \mu$ (точка, где кристалл представлялся одноосным); угол этот, далее, уменьшался до $\sim 50^\circ$ при $2,7 \mu$ с поворотом плоскости осей на 90° . Это объяснялось непараллельным изменением обоих показателей преломления и пересечением кривых их дисперсий.

ГЛАВА 7

ПРИМЕНЕНИЕ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ

Мы уже знаем, что исследование инфракрасных спектров поглощения и отражения представляет большой интерес с точки зрения идентификации различных химических групп, обнаружения примесей и контроля постоянства продукции или, наконец, для получения спектров сравнения при анализе смесей. Однако, кроме того, инфракрасные спектры нередко дают еще весьма полезные сведения о структуре молекул. Мы уже приводили ряд примеров из области минералогии и кристаллографии, но рассмотрим еще этот вопрос подробнее.

§ 23. Происхождение инфракрасных полос поглощения или отражения

Электронные оболочки (если не считать редких земель), по-видимому, не играют роли в отражении или поглощении инфракрасных лучей. Инфракрасные полосы поглощения или отражения бывают вызваны либо колебаниями, либо вращательно-колебательными движениями, либо (в длинноволновой части спектра) только вращением молекул, вызванным прохождением групп волн. Мы не будем касаться вопроса о том, является ли резонанс между осциллятором и падающей волной чисто механическим, чисто электромагнитным или же смешанным явлением. Вопрос этот в настоящее время еще довольно спорный, но само наличие резонанса — уже твердо установленный факт. По удачному замечанию Кабанна «исследование таких ядерных колебаний позволяет выяснить симметрию неподвижной молекулы, не требуя при этом никаких гипотез о природе сил связи».

Чтобы внутримолекулярные движения могли совершаться, требуется некоторая энергия. В самом общем случае при прохождении электромагнитной волны, сопровождающейся переходом энергии молекулы из состояния E_1 в состояние E_2 , погло-

щаемая частота ν равна

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h},$$

где h — постоянная Планка.

Спектр поглощения (или отражения) вещества можно полностью истолковать лишь при условии, что мы знаем характеризующие его энергетические уровни, а также правила отбора для переходов между двумя какими-либо из этих уровней. В общем случае последние можно определить экспериментальным путем; однако для ряда простых молекул они могут быть выражены и вычислены с помощью математических формул, которые позволяют предсказать положения полос поглощения (или отражения). Точность таких расчетов сопоставима с точностью экспериментальных определений, и указанные формулы сохраняют силу в пределах широких спектральных областей. В случае углекислого газа они охватывают весь вращательно-колебательный спектр от видимой части до области свыше $\lambda = 15 \mu$, а для водяного пара — весь чисто вращательный спектр от $\lambda = 18 \mu$, до $\lambda = 135 \mu$, а также вращательно-колебательный спектр между видимой частью и примерно $\lambda = 7 \mu$.

У неорганического или органического соединения с колеблющимися частицами можно предвидеть $(3n-6)$ или $(3n-5)$ (в случае линейных молекул) *основных колебаний* ν_i , могущих иногда совпадать друг с другом. В дальнейшем мы еще вернемся к этому вопросу.

В случае *гармонического осциллятора* колебательная энергия записывается в виде

$$E(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots) = h\nu_1 \left(\nu_1 + \frac{1}{2} \right) + h\nu_2 \left(\nu_2 + \frac{1}{2} \right) + h\nu_3 \left(\nu_3 + \frac{1}{2} \right) + \dots$$

или в см^{-1} , если положить $\omega_i = \frac{\nu_i}{c}$, где c — скорость света,

$$G(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots) = \omega_1 \left(\nu_1 + \frac{1}{2} \right) + \omega_2 \left(\nu_2 + \frac{1}{2} \right) + \omega_3 \left(\nu_3 + \frac{1}{2} \right) + \dots$$

Величины ω_i измеряются в см^{-1} , а ν_i представляют собой последовательные целые квантовые числа.

Приведенная выше формула предполагает, что все $3n-6$ (или $3n-5$) колебаний являются раздельными (невырожденными). В случае совпадения (т. е. вырождения) некоторых из них со степенью вырождения d_i формула приобретает вид

$$G(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots) = \sum_i \omega_i \left(\nu_i + \frac{d_i}{2} \right).$$

Наряду с основными колебаниями, которые обычно дают наиболее интенсивные полосы поглощения (или отражения) спектра, наблюдается еще целый ряд *обертонов* и *комбинационных частот*.

Для объяснения этих частот следует рассматривать уже не гармонический, а *ангармонический осциллятор*. Пользуясь принятыми выше обозначениями, при отсутствии вырожденных колебаний выражение для колебательной энергии (формула термов) может быть записано в виде

$$G(v_1, v_2, v_3, \dots) = \omega_1 \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) + \omega_2 \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) + \omega_3 \left(v_3 + \frac{1}{2} \right) + \\ + \dots + x_{11} \left(v_1 + \frac{1}{2} \right)^2 + x_{22} \left(v_2 + \frac{1}{2} \right)^2 + \\ + x_{33} \left(v_3 + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots + x_{12} \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) + \\ + x_{23} \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) \left(v_3 + \frac{1}{2} \right) + x_{13} \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) \left(v_3 + \frac{1}{2} \right) + \dots$$

В случае дважды вырожденных колебаний эта формула приобретает вид

$$G(v_1, v_2, v_3, \dots) = \sum_i \omega_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) + \\ + \sum_i \sum_{j \geq i} x_{ij} \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \left(v_j + \frac{d_j}{2} \right) + \sum_i \sum_{j \geq i} g_{ij} f_i l_j + \dots$$

В этих выражениях, где $x_{11} \dots x_{ij}$ — *постоянные ангармоничности*, величина d_i принимает значение 1 или 2 для соответственно невырожденных или дважды вырожденных колебаний, а величина l_i соответствует моменту вращения вокруг оси симметрии (обуславливающему вырождение); l_i — целое квантовое, точно определенное число, последовательно принимающее значения $l_i = v_i, v_i - 2, v_i - 4, \dots, 1$ или 0.

В случае невырожденных колебаний $l_i = 0$ и $g_{ij} = 0$. Мы сразу же видим, что *положения полос поглощения (или отражения), измеряемые по v_i , не соответствуют действительным колебательным частотам ω_i* . Расхождения зависят от величины постоянных ангармоничности. Эти постоянные известны для ограниченного количества веществ — углекислого газа, водяного пара и т. д., но определение их представляет трудности и требует весьма точных измерений в широком спектральном диапазоне. Поэтому для упрощения задачи каждое основное колебание стремится свести к колебанию двухатомного ангармонического осциллятора. В таком приближении, пренебрегая членами высшего порядка,

колебательную энергию можно выразить формулой

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2,$$

где ω_e — волновое число колебания (без ангармоничности), а x_e — постоянная ангармоничности.

Последовательные положения полосы, соответствующей основному колебанию, 1-му обертону, 2-му обертону и т. д., вычисляются по уравнениям

$$\begin{aligned} G(1) - G(0) &= G_0(1) = \omega_e - 2\omega_e x_e, \\ G(2) - G(0) &= G_0(2) = 2\omega_e - 6\omega_e x_e, \\ G(3) - G(0) &= G_0(3) = 3\omega_e - 12\omega_e x_e, \\ G(4) - G(0) &= G_0(4) = 4\omega_e - 20\omega_e x_e, \end{aligned}$$

и в общем виде

$$G_0(n) = n\omega_e [1 - (n+1)x_e]. \quad (1)$$

В старых работах частоты последовательных обертонов получали по формуле Кратцера

$$\nu_i = n\omega_e [1 - nx_e]. \quad (2)$$

Разница между выражениями (1) и (2) объясняется применением в первом случае полуквантовых, а во втором случае целых квантовых чисел. Практически положения последовательных обертонов, вычисленные по формулам (1) и (2), мало отличаются между собой, но значения ω_e основного колебания при бесконечно малой амплитуде, оказываются уже неодинаковыми. Пока ограничиваются вычислением волновых чисел полос, изменения x_e в формулах (1) и (2) сказываются лишь в незначительной степени; положение изменяется при вычислении энергии диссоциации (см. ниже).

Постоянная ангармоничности x_e имеет обычно малую величину; если бы она стала равной нулю, то частоты последовательных обертонов были бы точными кратными от основной частоты. Интенсивности последовательных обертонов быстро уменьшаются, поэтому в обычных условиях бывает трудно обнаружить более двух или трех обертонов. Правильное отнесение их по мере того, как возрастает число n , становится все труднее. Впрочем, у бензола известна серия шести обертонов основного колебания, близкого к $\lambda = 3,25 \mu$, а у некоторых газов, содержащихся в атмосферах планет, наблюдаются даже обертоны значительно высшего порядка. У метана 16-й обертоном основного колебания при 1306 см^{-1} и 9-й обертоном основного колебания при 3020 см^{-1} , по всей видимости, совпадают с полосами соответственно при $0,502$ и $0,441 \mu$, в зеленой и синей областях спектра. Комбинационные

частоты вычисляются в первом приближении по формуле

$$\nu_i = \sum p_i \omega_i,$$

где p_i — целые *положительные* или *отрицательные* числа. Комбинационные частоты проявляются в виде полос со значительно меньшей интенсивностью, нежели основные полосы.

Следует отметить, что в ряде работ комбинационным частотам уделяется непомерно большая роль: их так много, что к ним относят чуть ли не всякую наблюдаемую полосу. Чтобы расшифровку комбинационных частот можно было считать правильной, необходимо, чтобы интенсивности отнесенных полос соответствовали правилам отбора (мы вернемся к этому вопросу на стр. 478). Следует также учесть, что комбинационные частоты, полученные по разности двух или нескольких основных частот или обертонов, встречаются значительно реже других. Можно руководствоваться также экспериментальными данными. Например, у кальцита находят следующие собственные частоты: ν_1 при 7 μ , ν_2 при 14,16 μ и ν_3 при 11,38 μ ; к ним следует добавить неактивную частоту ν_0 при 9,10 μ . Шефер, Бормут и Матосси отмечают [141], что поскольку интенсивность ν_2 значительно ниже, чем ν_1 , то комбинационная частота $\nu_1 + \nu_2$ будет в спектре менее выраженной, нежели частота $2\nu_1$, а интенсивность полосы $\nu_1 + \nu_1 + \nu_2$ будет меньше, чем полосы $2\nu_1 + \nu_0$, и т. д. (В отношении комбинационных частот, которые получаются по разности, интенсивность полос вычислить заранее пока еще очень трудно.) Следует также учесть и тонкую структуру, вопрос о которой будет затронут ниже.

Итак, представляется, что инфракрасные спектры *даже относительно простых соединений содержат значительное число невырожденных собственных частот*. Поэтому исследование инфракрасных спектров кажется весьма целесообразным при необходимости идентификации веществ, например, в химических задачах.

При работе с аппаратом с достаточной дисперсией каждую из рассмотренных нами полос можно разложить на линии. Изучение *тонкой структуры* полос газов и паров относительно легко; у жидких и твердых тел она до сих пор почти еще не определялась, поскольку она либо не существует, либо вследствие слишком тесного расположения линий не поддается разделению современными средствами.

Рассмотрев для иллюстрации сказанного численный пример, мы разберем сведения, которые тонкая структура полос дает нам о строении и типах колебаний молекул. Далее, мы перейдем к определению типов молекулярных колебаний и отнесению к ним наблюдаемых частот. Следующий раздел покажет, какую помощь могут оказать инфракрасные спектры в деле выбора определенной

конфигурации молекул из числа нескольких возможных вариантов.

Изложение, в общем, будет носить довольно элементарный характер. Мы старались, по крайней мере в расчетах по теории колебаний, придерживаться обычных обозначений [198]. Приходится сожалеть об отсутствии нормализации обозначений в различных моделях молекул. Каждый автор придерживается своих собственных обозначений. Нам думается, что сплошь и рядом старые наименования, отражающие характер вырождения, более выразительны, чем новейшая номенклатура. Во всяком случае, как в системе автора, так и в других системах при переходе от одной модели молекул к другой одна и та же буква с одинаковым индексом обозначает обычно два разных колебания, ничем не связанных друг с другом. Мы предостерегаем читателя от лишнего всякого смысла сопоставлений.

Применение уравнений колебательной энергии. Энергия диссоциации. Рассмотрим двухатомную молекулу и примем, что ей можно уподобить более сложные соединения.

Приведенная выше формула (1), которая дает положения последовательных обертонов, послужила для вычислений обертонов метилового спирта CH_3OH и «тяжелого» метилового спирта CH_3OD . Для обоих этих веществ Куртуа нашел частоты (в см^{-1}), приведенные в табл. 29.

Таблица 29

	CH_3OH	CH_3OD
x_e	0,02212	0,01614
$G(0)$	1,904	1,394
$G(1)$	5,585	4,113
$G(2)$	9,095	6,742
$G(3)$	12,435	9,279
$G(4)$	15,604	11,726
$G(5)$	18,603	14,083
ω_e	3,851	2,810
$G_0(1)$	3,681	2,719
$G_0(2)$	7,191	5,348
$G_0(3)$	10,531	7,875
$G_0(4)$	13,700	10,332
$G_0(5)$	16,699	12,689

Оба отношения, $\frac{\omega_e(\text{OH})}{\omega_e(\text{OD})}$ и

$\frac{x_e(\text{OH})}{x_e(\text{OD})}$, равны 1,370. Как становится ясно из дальнейшего, это значит, что отношение приведенных масс μ_{H} для CH_3OH и μ_{D} для CH_3OD удовлетво-

ряет условию $\sqrt{\frac{\mu_{\text{D}}}{\mu_{\text{H}}}} = 1,370$.

Отсюда вытекает, что в колебании участвует только кислород, поскольку по данным

расчета $\sqrt{\frac{\mu_{\text{D}}}{\mu_{\text{H}}}} = 1,373$, т. е.

величине, довольно близкой к приведенной выше; если же предположить, что в колебании участвует вся молекула, то

$\sqrt{\frac{\mu_{\text{D}}}{\mu_{\text{H}}}}$ был бы равен 1,392.

Определение последовательных обертонов с учетом ангармоничности колебаний было проведено и для многих дру-

гих веществ, как, например, углеводороды — гексан, бензол и т. д.

Знание постоянной ангармоничности позволяет вычислить порядок величины энергии диссоциации связей с уподоблением их двухатомным молекулам. В таком случае находят $D_e = \frac{\omega_e}{4x_e} \text{ см}^{-1}$. Умножая на коэффициент $hc \frac{N}{A}$, где h — постоянная Планка, c — скорость света, N — число Авогадро, а A — механический эквивалент тепла в эрг/кал , получаем D в кал/моль . Следует учесть, что в выражении энергии по этой формуле не учитываются члены высшего порядка $\left(v + \frac{1}{2}\right)^3$, $\left(v + \frac{1}{2}\right)^4$, ..., значение которых возрастает по мере того, как растет v .

В таком случае получают, например, значения энергии диссоциации, приведенные в табл. 30, которые, несмотря на довольно грубое приближение и неточность в определении значений x_e , имеют приемлемый порядок величины:

Таблица 30

Вещество	Энергия диссоциации, кал/моль
CH ₃ OH и CH ₃ OD (связи OH или OD) . . .	123 748
Гексан (связь C—H)	97 000
Бензол (связь C—H)	94 000
Хлороформ (связь C—H)	108 000
Анилин (связь C—H)	117 000
Анилин (связь N—H)	113 000

Можно пойти дальше и вычислить, как это сделал Куртуа [199] для метилового спирта, потенциальную кривую Морзе, выражаемую (в см^{-1}) формулой

$$U(r - r_e) = D_e [1 - e^{-\beta(r - r_e)}]^2.$$

Здесь r — расстояние между атомами О и Н; r_e — расстояние между этими же атомами в положении равновесия, принятое равным 0,96 Å. Значение D_e было определено выше. Если μ_A выразить в единицах атомного веса, то β можно вычислить по формуле

$$\beta = 1,2176 \cdot 10^7 \omega_e \sqrt{\frac{\mu_A}{D_e}},$$

откуда $B = 2,189 \cdot 10^8$.

На основании этих данных можно построить кривую Морзе для всех вычисленных уровней в см^{-1} ($1 \text{ см}^{-1} = 2,8581 \text{ кал/моль}$) или в кал/моль ($1 \text{ кал/моль} = 0,34988 \text{ см}^{-1}$) (рис. 289).

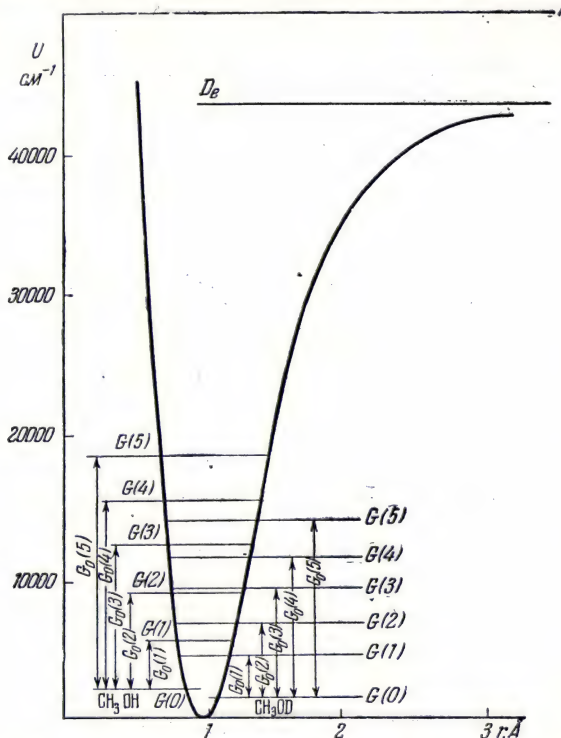


Рис. 289. Кривая Морзе для валентного колебания OH и OD «легкого» и «тяжелого» метилового спирта с колебательными уровнями и значением постоянной диссоциации D_e [199].

§ 24. Тонкая структура инфракрасных вращательно-колебательных полос и ее применение к определению моментов инерции молекул и типов колебаний

УСПЕХИ, ДОСТИГНУТЫЕ В ИССЛЕДОВАНИИ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛОС.
ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ
(ХЛОРИСТЫЙ ВОДОРОД)

В качестве примера рассмотрим работы по хлористому водороду (рис. 290) [200]. Промеренная в 1893 г. Ангстремом и Палмером основная полоса (при щели, выделяющей в спектре область шириной 4000 Å) представлялась в виде простого максимума (кривая 1). В 1914 г., сузив соответственно щель до 400 и 100 Å , Бурмейстер и Ван Бар обнаружили дублет, а затем и признаки тонкой структуры (кривые 2 и 3).

Последнюю Брисмейду и Кемблу в 1917 г. удалось выявить при работе со щелью, охватывающей 70 \AA , а Рэнделлу и Аймсу в 1919 г. со щелью до 39 \AA (кривые 4 и 5). Повысив далее разрешающую способность, Колби, Мейер и Бронк, а затем, в 1925 г. Мейер и Левин, пользуясь щелью в $7,5 \text{ \AA}$, показали, что каждый из максимумов в действительности состоит из дублета,

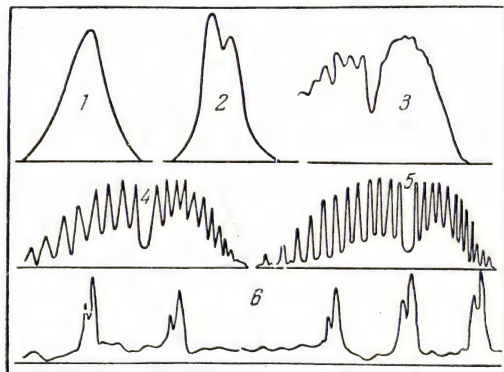


Рис. 290. Развитие исследований спектра хлористого водорода в области $3,5 \mu$ [200].

вызванного наличием изотопа Cl^{37} наряду с Cl^{35} . Последний, содержание которого оказывается примерно в три раза больше, чем первого, является источником наиболее интенсивной линии. Сателлит соответствует Cl^{37}H ; известно, что оба изотопа содержатся соответственно в количестве 76 и 24%.

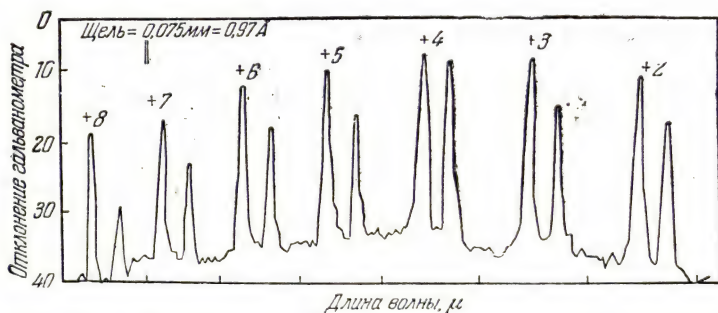


Рис. 291. Поглощение газообразного хлористого водорода (1-й обертона) [201].

Наряду с основной полосой исследовалась и тонкая структура обертонов: 1-й при $1,7 \mu$ изучили Харди и Сюзерленд (рис. 291); 2-й при $1,19 \mu$ — Герцберг и Спинкс (см. рис. 109, а, стр. 202); 3-й при 9153 \AA — Клинс и Эдвардс, а также Линдгольм; 4-й при 7463 \AA — Линдгольм. Все данные были получены фотогра-

фическим методом, за исключением полосы при $4,19 \mu$. Очевидно, что структура обертонов аналогична структуре основной полосы:

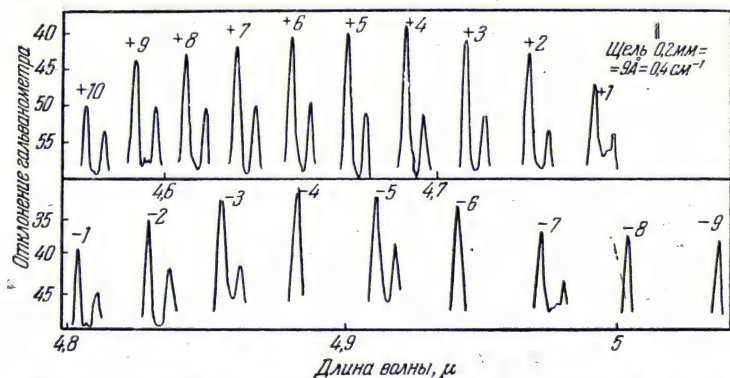


Рис. 292. Спектр поглощения тяжелого газообразного хлористого водорода (основная полоса) [202].

при наличии прибора с достаточной дисперсией около линий Cl^{35}H появляются линии Cl^{37}H . Некоторые исследователи пытались выявить слабые линии другого изотопа Cl^{39} , содержание которого составляет менее $1/1600$ от содержания Cl^{37} . В дальнейшем данные этих исследователей однако, не подтвердились, так как положение спутников оказалось отличным от расчетных данных.

Наряду с этим был определен и спектр «тяжелого» хлористого водорода ClD [202]. Структура основной полосы оказалась абсолютно идентичной структуре соответствующей полосы ClH с максимумами, которые были отнесены к Cl^{35}D и Cl^{37}D (рис. 292). Однако центр полосы лежит при $4,8 \mu$. Если принять, что при переходе от водорода к дейтерию сила связи не меняется, то смещение позволяет вычислить массу D. Принимая $H=1,00778$, находим $D=2,01360 \pm 0,00002$, в то время как по данным измерений на масс-спектрографе $D=2,01363 \pm 0,00008$. Между обоими значениями, таким образом, наблюдается отличное совпадение.

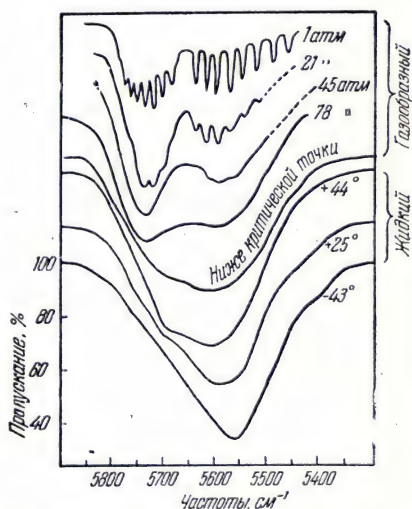


Рис. 293. Поглощение при различных давлениях в газообразном хлористом водороде и в жидком хлористом водороде [203].

По мере нарастания давления тонкая структура постепенно исчезает (рис. 293). При давлении в 45 ат отмечается лишь ранее обнаруженный дублет Бурмейстера, а у жидкого вещества всякая тонкая структура исчезает.

Линии, наблюдаемые по обеим сторонам от колебательной частоты ν_0 , вызваны вращением молекулы. Если бы эти линии были равноотстоящими, то их частоты можно было бы вычислить по формуле

$$\nu_0 + \frac{Jh}{4\pi^2 A},$$

где h — постоянная Планка, приблизительно равная $5,544 \cdot 10^{-27}$; A — момент инерции молекулы; J — последовательность целых положительных и отрицательных чисел.

В действительности, как это видно из рис. 290 (кривые 4 и 5), происходит некоторое сближение линий (в сторону больших частот), обусловленное наличием взаимодействий между колебанием и вращением молекулы. Как бы то ни было, но с помощью несколько более сложной формулы можно вычислить момент инерции молекул HCl , значение которого близко к $2,594 \times 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$. Отсюда получают для расстояния между H и Cl значение $1,265 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Это значение хорошо согласуется с теми, которые получаются с помощью других методов измерений.

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ ТЕОРИИ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ. ЗАВИСИМОСТЬ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ОТ МОМЕНТОВ ИНЕРЦИИ МОЛЕКУЛ

В случаях, которые мы рассмотрим, можно вычислить энергию вращения, а следовательно, определить различные уровни энергии. Последние с помощью приведенной выше общей формулы позволяют заранее определить положение линий поглощения в спектре. Во избежание математических выкладок и громоздких вычислений, учитывающих связь между колебанием и вращением, мы ограничимся лишь указанием конечных результатов для каждой молекулярной структуры.

а) У линейных, двухатомных или многоатомных молекул полого, соответствующая (как это было рассмотрено на примере хлористого водорода) изменению электрического момента молекулы параллельно оси, состоит схематически из двух последовательностей вращательных линий (положительной и отрицательной ветвей), которые носят название ветвей P и R . Ветвь Q , или нулевая ветвь, отсутствует, и на рис. 296,а ее следует исключить.

На рис. 294, относящемся к окиси углерода, видно, что отсутствие линий в центре полосы имеет место, как и у хлористого водорода, не только для основной частоты, но и для 1-го обертона (можно предвидеть, что последующие обертоны будут иметь такую же структуру). Лагеману, Нильсену и Дики в 1947 г. удалось лучше

разрешить не только основную частоту и 1-й обертона молекулы $\text{C}^{12}\text{O}^{16}$ (середины полос соответствуют частотам 2143,16 и 4259,98 см^{-1}), но и основную частоту изотопной молекулы $\text{C}^{13}\text{O}^{16}$ (середина полосы 2096,05 см^{-1}). Отсюда были вычислены следующие значения моментов инерции:

для $\text{C}^{12}\text{O}^{16}$	14,548 · 10 ⁻⁴⁰ г · см ²
для $\text{C}^{13}\text{O}^{16}$	15,167 · 10 ⁻⁴⁰ г · см ²

Напротив, в тех случаях, когда электрический момент при колебаниях изменяется перпендикулярно к оси молекулы, всегда имеются две ветви P и R , состоящие из примерно равноотстоящих

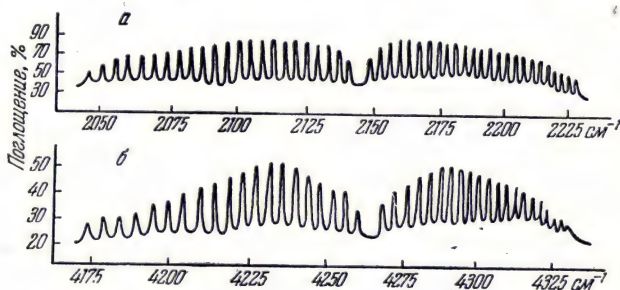


Рис. 294. Тонкая структура основной полосы CO при 4,66 μ и 1-го обертона при 2,34 μ [204].

вращательных линий, к которым присоединяется так называемая нулевая ветвь Q , соответствующая нулевому изменению кванта вращения ($\Delta J=0$) (см. рис. 296, а). Согласно упрощенной теории ветвь Q должна была бы свестись к одной единственной линии. На самом деле она состоит из многочисленных, очень близко

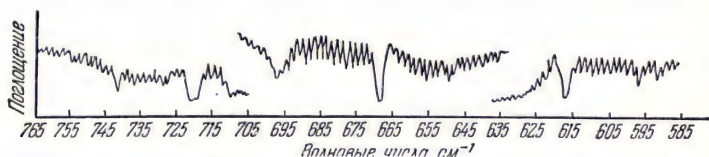


Рис. 295. Тонкая структура полосы углекислого газа при 15 μ [205].

расположенных и трудно разрешимых линий, придающих ей размытый характер. У некоторых веществ (как это, например, имеет место у CO_2 при $\lambda=15 \mu$, рис. 295 [205]), наблюдают по несколько последовательных полос, каждая «перпендикулярного» типа с ветвью Q (такое осложнение вызвано переходами между несколькими возбужденными колебательными уровнями молекулы). В таких случаях «перпендикулярная» полоса походит не на «перпендикулярную» полосу нелинейной молекулы, а скорее

на полосу «параллельного» типа с ветвью Q . Это дает возможность, по крайней мере в первом приближении, рассматривать перпендикулярную полосу линейной молекулы в качестве параллельного колебания нелинейной молекулы.

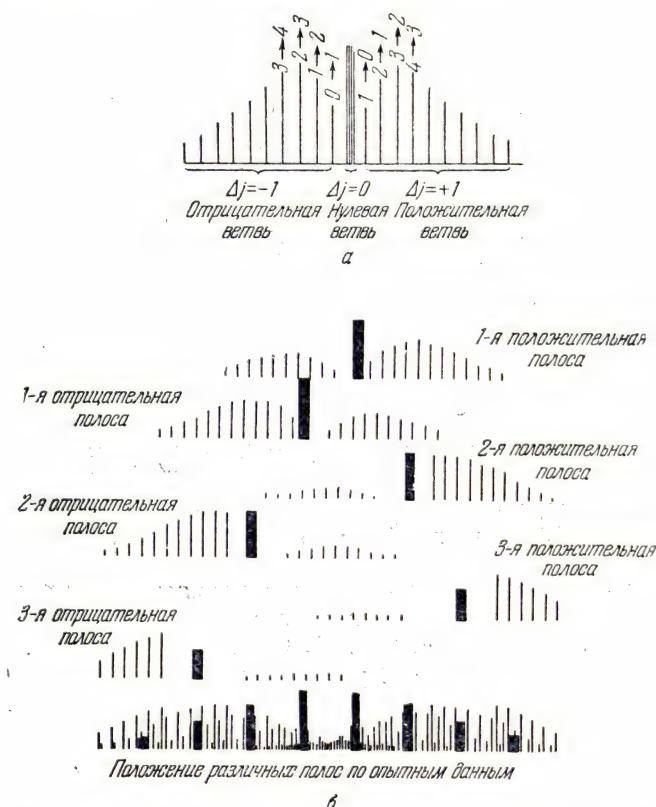


Рис. 296. Общая схема полосы «параллельного» типа (а) и «перпендикулярного» типа (б).

б) У молекул типа симметричного волчка, существует два главных различных момента инерции: A — вокруг оси симметрии и C — вокруг оси, перпендикулярной к предыдущей. Структура параллельной полосы будет аналогична структуре перпендикулярной полосы линейной молекулы с центральной ветвью Q и линиями ветвей P и R , которые будут отстоять друг от друга примерно на $\frac{h}{4\pi^2 A}$ (рис. 296, а).

Вид полосы, соответствующей колебаниям электрического момента перпендикулярно к оси молекулы, значительно сложнее, и

линии ее весьма запутаны. В первом рассмотрении полоса эта состоит из ряда элементарных полос параллельного типа, симметрично расположенных по отношению к центру, отстоящих друг от друга примерно на $\frac{h}{4\pi^2} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{A} \right)$ и состоящих каждая из почти равноотстоящих линий с промежутками $\frac{h}{4\pi^2 A}$. Следует лишь отметить, что у k -й элементарной параллельной полосы, расположенной с положительной стороны, вращательные линии начинаются в ветви P только с порядка k , а в ветви R — с порядка $(k+1)$. У k -й элементарной полосы, расположенной с отрицательной стороны, в ветвях R линии отсутствуют до порядка $k-1$, а в ветвях P — до порядка k (рис. 296, б).

В действительности у симметричных волчков, аналогично тому, что мы видели в отношении хлористого водорода, между вращением и колебанием происходит взаимодействие, в результате чего интервалы между последовательными ветвями Q различных элементарных параллельных полос имеют не точно указанные выше значения, а равны

$$\frac{h}{4\pi^2} \left(\frac{1-\zeta_i}{C} - \frac{1}{A} \right),$$

где ζ_i — постоянная, имеющая различные значения для разных полос. Сумма $\sum \zeta_i$ для всех перпендикулярных полос i вычисляется просто для некоторых типов симметрии молекул.

Например, для молекул типа XY_3 эта сумма равна $\left(\frac{C}{2A} - 1 \right)$, а для молекул типа XZY_3 она равна $\frac{C}{2A}$.

Могут встретиться и более сложные случаи, когда интервалы между последовательными ветвями Q перпендикулярной полосы будут возрастать или уменьшаться по мере перехода в сторону больших частот в зависимости от того, какую полосу мы рассматриваем. Нильсен показал, что промежутки между последовательными ветвями Q могут изменяться в пределах

$$(1-\zeta) \frac{h}{4\pi^2 C} \quad \text{и} \quad (1+\zeta) \frac{h}{4\pi^2 C}$$

(например, легкий или тяжелый формальдегид, аллен).

Выше, говоря о структуре параллельной полосы, мы рассмотрели только изменения ΔJ квантового числа вращения J относительно оси симметрии молекулы. Другими словами, мы молчаливо предположили, что изменение квантового числа ΔK относительно оси, перпендикулярной к оси симметрии, равнялось нулю.

Предсказанная полоса будет тогда представлять собой наложения подполос, каждая из которых будет соответствовать уста-

новленному значению $K=0, 1, 2, 3, \dots$. Если теперь учесть связь между колебанием и вращением, то линии, составляющие каждую из подполос, уже не будут равноотстоящими, а будут сходиться, как и в случае линейной молекулы. Тогда подполосы, соответствующие разным значениям K , не будут налагаться друг на друга ни в ветвях P и R , ни в ветвях Q , и каждая линия представится в виде мультиплета. В 1941 г. это явление было открыто с помощью спектрографа с большой дисперсией Шеном, Баркером и Деннисоном [206] на полосах аммиака при $\lambda=10,5 \mu$ и $\lambda=16 \mu$ (см. рис. 308, стр. 439).

Как бы то ни было, зная тонкую структуру и параллельной и перпендикулярной полос, можно более или менее просто вычислить с необходимой степенью точности значения главных моментов инерции A и C . Уже один только вид перпендикулярной полосы указывает на зависимость между A и C . При построении рис. 296,б предполагалось, что значение члена $\frac{h}{4\pi^2 A}$ велико по сравнению с $\frac{h}{4\pi^2} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{A} \right)$.

В случае перпендикулярных, спектрально неразрешенных полос контур последних дает представление о значении $\frac{A}{C} - 1$ (см. ниже).

в) У сферических молекул типа метана все три главных момента инерции A, B, C равны друг другу. Результаты вычисления их по расстояниям между линиями с помощью формулы $\frac{h}{4\pi^2 A}$ дают разнящиеся результаты для различных полос. Приходится вводить поправку ζ , которая сводит это расстояние к $\Delta\nu = (1 - \zeta_i) \frac{h}{4\pi^2 A}$. Существуют только две основные полосы, активные относительно поглощения (см. стр. 472). У этих полос сумма $\sum \zeta$ также не зависит от потенциальных констант и равна в данном случае $1/2$. Отсюда получается выражение, позволяющее вычислить момент инерции A в зависимости от суммы интервалов между линиями $\Delta\nu$ в обеих основных полосах

$$\sum \Delta\nu = \frac{h}{4\pi^2} \cdot \frac{3}{2A}.$$

Если бы мы рассматривали полосы с частотами, примерно удвоенными против основных, то для каждой из них значения ζ оказались бы равными, но имели бы противоположные знаки по сравнению с основными. Для комбинационной полосы, частота которой является суммой частот основных полос, мы получили

$$\text{бы } \zeta = \frac{1}{4}. \text{ В этом последнем случае } \sum \Delta\nu = \left[r - \sum \zeta_i \right] \frac{h}{4\pi^2 A} = \frac{3h}{8\pi^2 A}.$$

При более четком разрешении полос оказывается, что линии в действительности представляют собой мультиплеты. Число компонент возрастает, а место, занимаемое ими в спектре, меняется по мере удаления от центра полосы. При этом такой эффект более заметен со стороны ветви R , чем со стороны ветви P . Теория явления довольно сложна. Вслед за Яном ряд авторов показал, что возмущение с тетраэдрической симметрией расщепляет каждый уровень вращения на несколько других, симметрия которых изменяется в зависимости как от рассматриваемой линии, так и от исследуемой полосы.

г) В общем случае, когда имеются *три различных главных момента инерции* A , B , C , полосы подразделяются на три типа в зависимости от того, изменяется ли электрический момент параллельно наибольшей, наименьшей или средней оси инерции. Полосы имеют чрезвычайно запутанную структуру и состоят подчас из нескольких сотен линий. Анализ их крайне затруднен. Такое исследование, тем не менее, в некоторых случаях (например для водяного пара) удалось довести до конца. Запутанность структуры обусловлена тем, что для данного квантового числа вращения J асимметричный осциллятор имеет $(2J+1)$ уровня энергии. Вращательная линия полосы будет соответствовать переходу с одного из этих $(2J+1)$ уровней на один из $(2J'+1)$ уровней, соответствующих другому кванту вращения J' . Несмотря на то, что переходы подчиняются правилам отбора, число их весьма велико, а этим объясняется и сложность полученных экспериментальных данных.

Некоторым авторам, как, например, Мекке, удалось установить простые зависимости между моментами инерции и энергией, соответствующими вращательным уровням с одной и той же степенью симметрии.

С помощью более или менее сложного анализа можно и в этом самом сложном случае определить главные моменты инерции. Как в предыдущих случаях, здесь можно получить представление о количественных соотношениях между ними, если рассмотреть распределение вращательных линий в различных полосах. Задача рассматривалась разными авторами. Нильсен, в частности, изучал отдельные случаи в работе, откуда заимствован рис. 297 [207]. В ряде статей Кинга, Кросса и Томаса [208], а также Кинга [209], Хайнера и Кинга [210] отмечаются преимущества применения счетно-аналитических машин и перфорированных карт для анализа сложных спектров D_2O ($8,5 \mu$), H_2S ($3,5 \mu$) и т. д.

Для таких, не полностью разрешенных спектров вычисляют по теории асимметричного волчка положение и интенсивность каждой линии для различных значений моментов инерции и суммируют коэффициенты поглощения для соответствующих целей.

д) *Случай неразрешенной тонкой структуры с известным контуром полос поглощения.* Часто оказывается, что линии расположены слишком тесно и не поддаются разрешению. Это — самый общий случай при рассмотрении перпендикулярных полос молекул типа симметричного волчка. Параллельные полосы обычно поддаются разрешению значительно легче.

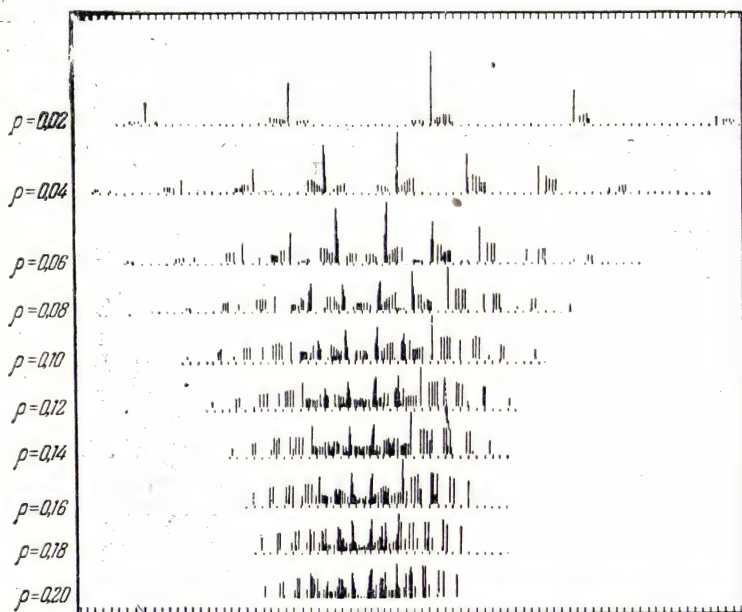


Рис. 297. Тонкая структура полос, соответствующих колебанию электрического момента вдоль оси среднего момента инерции (полоса типа B), для молекулы, имеющей три разных момента инерции при различных значениях $\rho = B/A$ двух главных моментов инерции [207].

В этом случае целесообразно тщательно исследовать контур полосы, который даже в наиболее сложных случаях, при наличии различных и имеющих значительную величину моментов инерции (обуславливающих сближение линий), дает полезные сведения о величинах моментов инерции и о природе рассматриваемой полосы: происходит ли изменение электрического момента параллельно или перпендикулярно к оси симметрии в случае симметричного волчка и параллельно ли оно одной из главных осей инерции молекулы в случае молекулы с тремя разными моментами инерции. Ситуация обычно усложняется тем, что изменение в процессе колебания электрического момента (обуславливающее поглощение в инфракрасной области) имеет составляющие вдоль

нескольких главных осей инерции. Отсюда вытекает, что контуры полос представляются гибридными. Тем не менее из рис. 298 видно, что в зависимости от природы рассматриваемых молекул и полос поглощения контуры последних могут быть весьма резко очерчены.

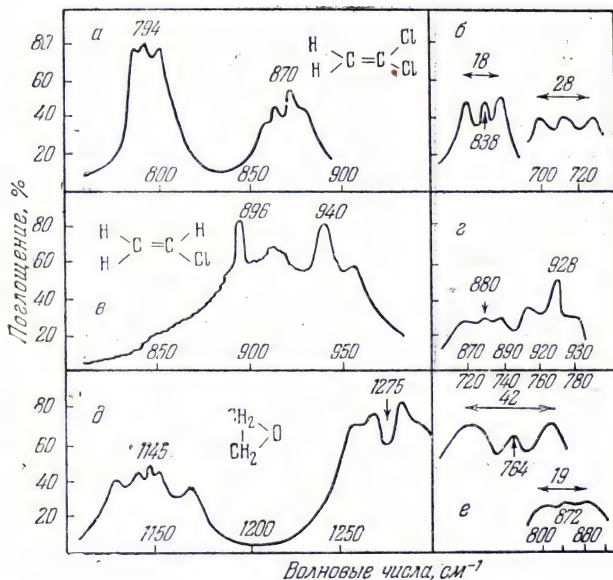


Рис. 298. Контуры различных полос поглощения [211]:
а — хлористый винилиден; б — тиофен; в — хлористый винил;
г — циклогексен; д — окись этилена; е — фуран.

У «параллельных» полос огибающая ветвей P и R имеет максимумы интенсивности, интервалы между которыми даются формулой

$$\Delta\nu = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{kT}{I}},$$

где k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура. Знание интервала $\Delta\nu$ позволяет таким образом определить момент инерции I . Но даже у неразрешенной полосы, воспроизводящей форму дублета, интервал $\Delta\nu$ между составляющими последнего может дать приближенное значение I .

В отношении «перпендикулярных» полос Герхард и Деннисон [212] показали, что у симметричного волчка изменение контура определяется значением величины

$$\beta = \frac{A}{C} - 1.$$

Рис. 299 относится к дискообразной ($\beta = -1/2$) или стержнеобразной молекулам (большое значение β). Молекулы с тремя различными моментами инерции рассмотрены, например, в статье Баджера и Цумвальда [213].

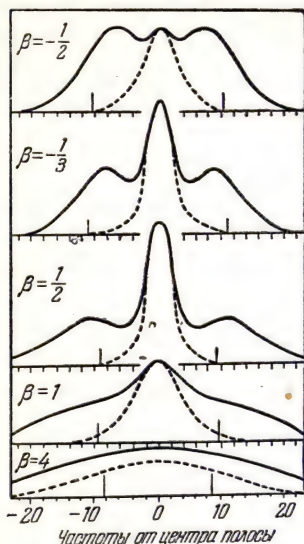


Рис. 299. Огибающие «перпендикулярных» полос для молекулы типа симметричного волчка в зависимости от значения $\beta = \frac{A}{C} - 1$ (где A и C — главные моменты инерции) [212].

в сумме получаются все девять колебаний, предусмотренных для молекулы с пятью колеблющимися массами. На рис. 300 и 301 четко выявляется природа «параллельных» полос CH_3Cl и CH_3F (особенно хорошо разрешены полосы на рис. 301). «Перпендикулярные» полосы показаны на рис. 302. Поскольку при переходе от фтора к иоду можно совершенно однозначно проследить за смещением различных полос в сторону низких частот по мере возрастания атомного веса галоида, то для простого отнесения колебаний определение тонкой структуры можно производить не на всех полосах всех соединений. На рис. 303 последовательности A, C, E имеют «параллельную» структуру, а последовательности B, D, F — «перпендикулярную». По данным этих исследований получаются следующие значения моментов инерции:

	CH_3F	CH_3Cl	CH_3Br	BH_3J
$C, \text{г} \cdot \text{см}^2$	4,2	4,1	4,1	$4,1 \cdot 10^{-40}$
$A, \text{г} \cdot \text{см}^2$	40	60	80	90

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ СТРУКТУР. ЧИСЛЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ МОМЕНТОВ ИНЕРЦИИ

Поскольку структуры «параллельных» и «перпендикулярных» полос сильно отличаются друг от друга, знание тонкой структуры позволяет легко выяснить характер колебаний электрического момента. Приведем несколько примеров и выберем для этого молекулы с различным строением, а также различные спектральные области. Чтобы больше к этому вопросу не возвращаться, отметим, что нами уже были указаны значения моментов инерции для HCl и CO (с изотопами C^{12} и C^{13}).

У галоидопроизводных метана с общей формулой CH_3X можно предвидеть шесть основных колебаний, из коих три дают «параллельные» полосы и три других — «перпендикулярные» (причем последние соответствуют дважды вырожденным колебаниям), так что

Эти данные мало отличаются от результатов, полученных Сюзерлендом, но заметно расходятся с данными, полученными методами радиоспектроскопии.

У аммиака можно предвидеть пирамидальную структуру, допускающую лишь четыре различных типа колебаний (из шести

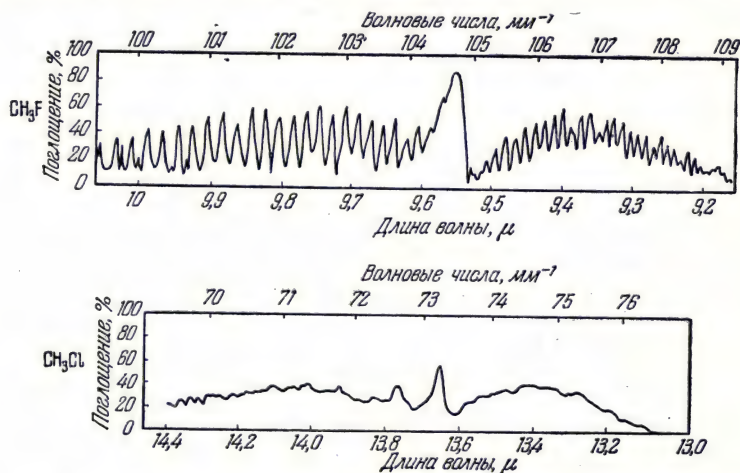


Рис. 300. Тонкая структура двух полос «параллельного» типа галондопроизводных метана [214].

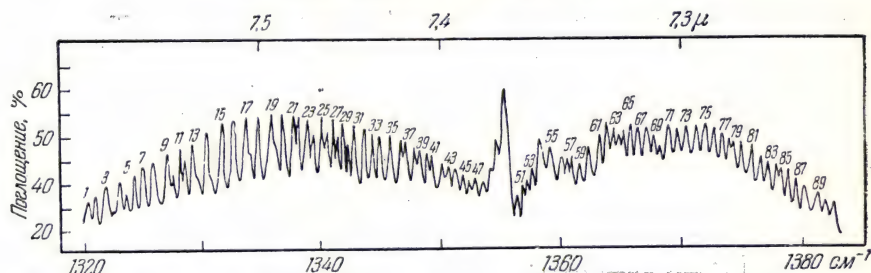


Рис. 301. Тонкая структура полосы 7,5 μ CH_3Cl [215].

типов колебаний, возможных для модели с четырьмя колеблющимися массами). Два колебания относятся к типу «параллельных», а два других — к типу «перпендикулярных» (см. рис. 323, стр. 468). Полосу при 3 μ можно отнести лишь к колебанию «параллельного» типа. То же относится к ее последовательным обертонам. В отличие от двухатомных молекул в данном случае имеет место сильная ветвь Q . При сравнении структуры полос ν_1 при 3 μ и $2\nu_1$ при 1,51 μ можно сразу убедиться в том, что речь идет о колебаниях одного и того же типа. При рассмотрении же

тонкой структуры полосы δ_{12} при $6\text{ }\mu$ (см. рис. 306) можно легко заметить, что она принадлежит к «перпендикулярному» типу колебаний; то же имеет место в отношении полосы ν_{23} при $3\text{ }\mu$

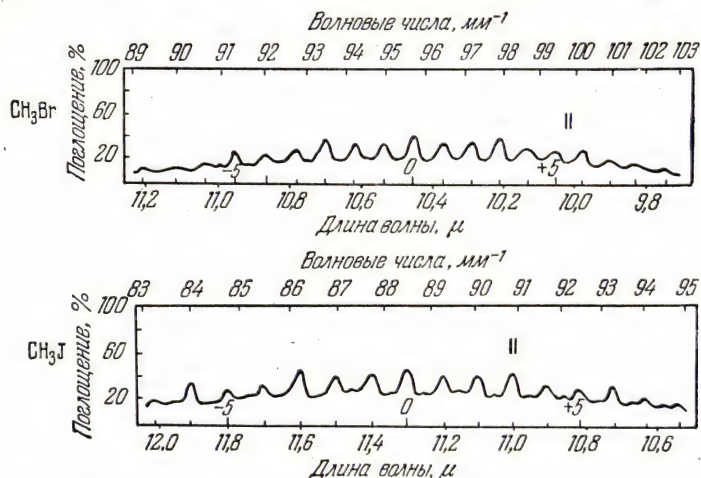


Рис. 302. Тонкая структура двух полос галоидопроизводных метана «перпендикулярного» типа [214].

(рис. 305, нижняя кривая). В рассматриваемой области находится еще частота ν_1 (рис. 305, верхняя кривая). На рис. 307 показано, каким образом полоса может распадаться на две полосы, налагаю-

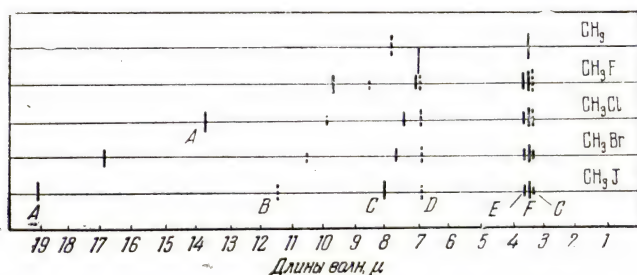


Рис. 303. Таблица полос поглощения галоидопроизводных метана [214].

щиеся друг на друга. Такие элементарные полосы обладают необходимыми характеристиками для отнесения их к определенным колебаниям, не выявляющимся в суммарных опытных данных.

Случай с аммиаком представляется, кстати, более сложным, чем казалось вначале. При внимательном рассмотрении полосы δ_3 с длиной волны около $10,5\text{ }\mu$ можно заметить, что она состоит

в действительности из двух полос «параллельной» структуры, смещенных одна по отношению к другой. Такое расщепление наблюдалось также Деннисоном и Харди [216] в отношении полосы с длиной волны $3\text{ }\mu$, но оно составляло лишь $1,6\text{ см}^{-1}$ и его было значительно труднее выявить (рис. 304,^а). Для объяснения этого явления допускают, что атом азота попеременно занимает

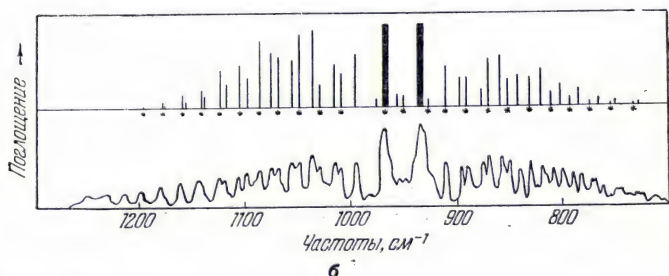
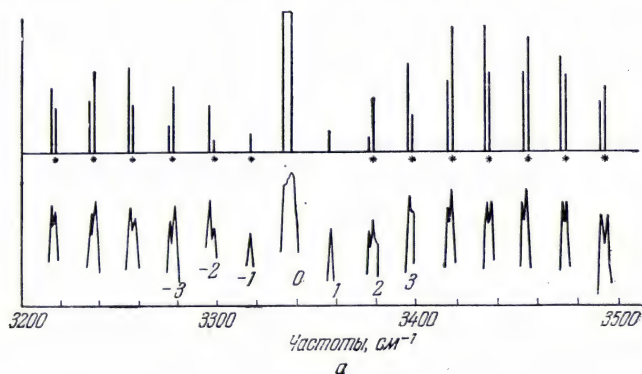


Рис. 304. Тонкая структура полос поглощения аммиака «параллельного» типа [216].

симметричные положения по отношению к плоскости атомов водорода. Таким образом получают две симметричные конфигурации, различить которые невозможно, но которые обладают различными спектроскопическими свойствами. Это — так называемый «туннельный эффект». Можно, впрочем, пойти далее, сравнивая рис. 304,б и 308, которые представляют одну и ту же полосу около $10,5\text{ }\mu$. Рис. 304,б получен при значительной дисперсии, а на рис. 308 сами линии представляются в виде мультиплетов.

Как уже было сказано, по расстояниям между линиями в различных полосах удалось определить моменты инерции, которые по измерениям Мижотта и Баркера и расчетам Деннисона имеют

следующие значения: для NH_3 постоянная $A=4,452 \cdot 10^{-40}$, а $C=2,814 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$, для ND_3 постоянная $A=8,898 \cdot 10^{-40}$, а $C=5,447 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$. Размеры, вычисленные для молекул с предполагаемой пирамидальной структурой, оказываются одинаковыми; высота $0,377 \text{ \AA}$, расстояния $\text{N}-\text{H}=\text{N}-\text{D}=1,013 \text{ \AA}$, а $\text{H}-\text{N}=\text{D}-\text{N}=1,631 \text{ \AA}$. Итак, в обоих случаях молекулы представляются в виде довольно приплюснутой пирамиды с углом $\text{HNN}=107^\circ 31'$.

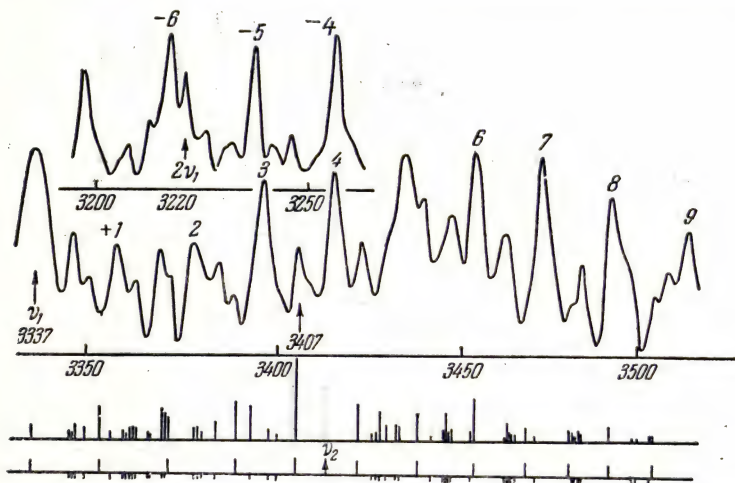


Рис. 305. Тонкая структура части полосы поглощения аммиака при 3μ , показывающая наложение трех полос:

ν_1 —«параллельного» типа; ν_{23} —«перпендикулярного» типа и средней части обертона; $2\nu_{12}$ —«перпендикулярного» типа [217].

Параллельно изучались и спектры промежуточных продуктов NHD_2 и NH_2D , спектры которых также содержат дублеты, расстояния между которыми в полосе наименьшей частоты имеют следующие значения (в см^{-1}):

NH_3	NH_2D	NHD_2	ND_3
33	20	10	3,4

У обоих промежуточных продуктов спектры значительно сложнее, а их эллипсоид инерции уже не является поверхностью вращения.

Тот же метод применим к исследованию аналогичных молекул PH_3 , PO_3 , AsH_3 и AsD_3 . Однако расстояния между дублетами здесь оказываются значительно меньше, чем в случае NH_3 . Если

допустить, что у PH_3 расстояние между составляющими основной полосы δ_3 равно $2,4 \text{ см}^{-1}$, то для полосы ν_1 получается величина порядка 10^{-4} . У PD_3 в полосе δ_3 вычисленное расстояние должно быть равно около $6,81 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, а для ν_1 получается еще меньшее значение. Отсюда следует, что в этих случаях наблюдать

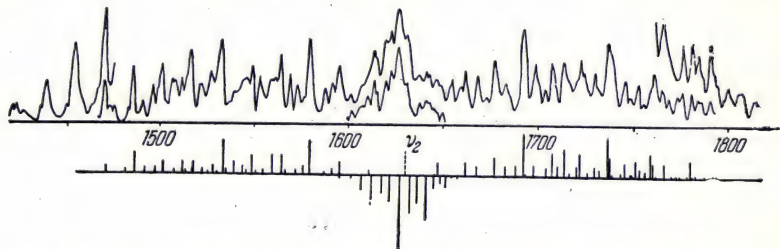


Рис. 306. Тонкая структура полосы поглощения аммиака при $6 \mu (\delta_{12})$ «перпендикулярного» типа; экспериментальная кривая и теоретически предсказанные линии [217].

расщепление с помощью современных методов исследования невозможно. Можно еще вычислить время, затрачиваемое атомом, расположенным в вершине пирамиды, для перехода в сим-

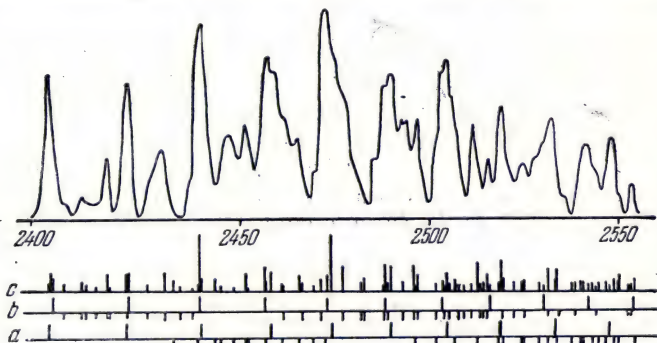


Рис. 307. Тонкая структура полосы поглощения аммиака, рассматриваемой как комбинационная полоса ($\nu_{23} - \delta_3$) (линия c), соответствующая двум основным полосам ν_{23} и δ_3 (линии a и b).

Линии, соответствующие $\Delta J=0$ или $\Delta J=-1$ отмечены над и под горизонтальными линиями [217].

метричное положение. Для NH_3 , PH_3 , AsH_3 находят соответственно $2,5 \cdot 10^{-11}$, $1,1 \cdot 10^{-7}$ и $1,5 \cdot 10^{-2}$ сек. Можно с достаточной достоверностью предположить, что у других, значительно более тяжелых молекул, как у AsCl_3 или BiCl_3 , время это может составить несколько часов или даже лет. Хотя ввиду ничтожности времени

смещения атома азота между его предельными положениями различить обе конфигурации NH_3 представляется невозможным, можно все же предвидеть оптические изомеры, если все четыре атома пирамиды будут различными. Лай Уинь-фунь и Баркер рассматривают пирамиду PH_3 как сферу, имеющую один момент инерции $6,22 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$ при расстояниях $\text{N}-\text{H} = 1,9 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, $\text{P}-\text{H} = 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ и высоте пирамиды $1,0 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Такая пирамида оказывается значительно менее сплюсненной, чем у тяжелого или легкого аммиака.

Соединения типа XH_4 обладают лишь двумя основными положениями, активными в инфракрасной области спектра (см. ниже).

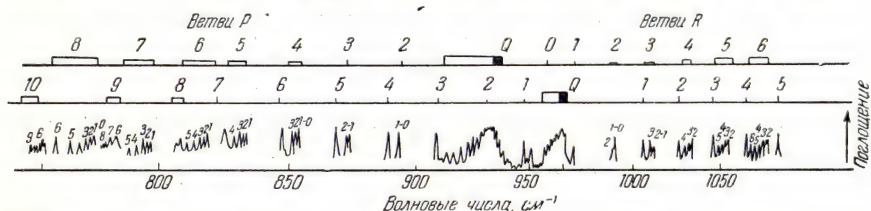


Рис. 308. Тонкая структура дублета аммиака при $10,5 \mu$, показывающая частично разрешенные ветви Q.

Числа, помещенные над максимумами, представляют собой значения K ; числа над верхними линиями относятся к J [206].

По расстояниям между линиями этих полос удалось вычислить моменты инерции и межатомные расстояния, значения которых, согласно определениям Нильсена с сотрудниками (1942 г.), приведены в монографии Герцберга [198]

	CH_4	CD_4	SiH_4	GeH_4
Момент инерции, $\text{г} \cdot \text{см}^2$	5,330	10,57	$9,46 \cdot 10^{-40}$	9,75
Расстояния $\text{X}-\text{H}$ или $\text{X}-\text{D}$, см	1,0969	1,089	$1,458 \cdot 10^{-8}$	1,478

У молекулы *водяного пара* явления оказываются значительно более сложными. Поскольку в данном случае предполагается, что связи между атомами расположены под углом (а это ни одним автором еще не оспаривалось), то у молекулы водяного пара имеются три различных момента инерции. Анализ структуры был проведен с учетом изменения моментов инерции в зависимости от колебательного состояния молекулы. Известно, что молекуле водяного пара свойственны три основных колебания, представленных на рис. 316, стр. 452, а именно: ν_1 при 3650 см^{-1} , ν_3 при 3755 см^{-1} и ν_2 при 1595 см^{-1} , которым соответствуют квантовые числа ν_1 , ν_2 и ν_3 . Частоту обертона, или комбинационную частоту, можно в первом приближении представить выражением

$$\omega_1 \left(\nu_1 + \frac{1}{2} \right) + \omega_2 \left(\nu_2 + \frac{1}{2} \right) + \omega_3 \left(\nu_3 + \frac{1}{2} \right).$$

Моменты инерции в г. см^2 можно выразить следующими формулами:

$$A. 10^{40} = 1,0229 + 0,0213 \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) - \\ - 0,1010 \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) + 0,0486 \left(v_3 + \frac{1}{2} \right),$$

$$B. 10^{40} = 1,9207 + 0,0398 \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) - \\ - 0,0249 \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) + 0,0077 \left(v_3 + \frac{1}{2} \right),$$

$$C. 10^{40} = 1,9436 + 0,0611 \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) + \\ + 0,0385 \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) + 0,0441 \left(v_3 + \frac{1}{2} \right).$$

В одной из посвященных этому вопросу работ Нильсена (1942 г.) производится сопоставление экспериментальных данных, полученных на основании исследования тонкой структуры полос ν_1 , ν_2 , $\nu_3 + \nu_3$ (1,87 μ), $\nu_1 + \nu_3$ (1,38 μ).

Обычно совпадение вычисленных и наблюдаемых значений оказывается довольно удовлетворительным. Две последние графы в табл. 31 представляют собой разность $\Delta = C - (A + B)$.

Таблица 31

ν_1	ν_2	ν_3	I_A		I_B		I_C		Δ	
			набл.	выч.	набл.	выч.	набл.	выч.	набл.	выч.
1	0	0	1,028	1,029	1,959	1,972	3,050	3,076	0,063	0,076
0	0	1	1,055	1,056	1,942	1,939	3,073	3,059	0,076	0,064
0	1	1	0,954	0,955	1,920	1,915	3,086	3,099	0,212	0,228

Известно, что у плоской молекулы при отсутствии колебаний значение Δ должно равняться нулю. Для расстояния O—H расчет дает величину 0,958 Å. Расчетное значение угла при вершине равно $104^\circ 31'$.

При определении для водяного пара моментов инерции по расстояниям между непосредственно измеренными линиями получаются неправильные значения, так как в зависимости от вращательного состояния, в котором находятся молекулы, последним бывают присущи различные значения моментов инерции и углов

при вершине. Взаимодействие между колебанием и вращением молекул, с которым мы уже сталкивались несколько раз и которое особенно легко было выявить для HCl , в данном случае сказывается в виде значительных, но трудно интерпретируемых изменений спектра.

Не следует, впрочем, думать, что для определения по тонкой структуре полос моментов инерции и размеров молекул приходится использовать далекую часть инфракрасного спектра. Согласно рис. 109, б (стр. 202), линии HCN , относящиеся к фотографической части инфракрасного спектра, дают, по данным Герцберга, Пата и Ферлегера, для этой молекулы в ее основном состоянии значения момента инерции, равные $18,605$ или $18,875 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$ (в зависимости от принятой величины постоянной Планка). Для CND те же авторы приводят значения момента инерции, равные $22,872$ или $23,092 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$. Отсюда получаются расстояния $\text{C}-\text{H}=1,057 \text{ \AA}$ и $\text{C}-\text{N}=1,154 \text{ \AA}$.

Поглощение *ацетилена* было весьма точно исследовано в фотографической части инфракрасного спектра. По результатам этих исследований момент инерции (в основном состоянии, не полностью лишенном колебательной энергии) равен $23,708$ или $23,492 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$ (в зависимости от значений постоянной Планка). В тех же условиях для C_2HD получают значения: $27,888$ или $28,156 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$ (данные Герцберга, Пата и Ферлегера). Отсюда для молекул, находящихся в основном состоянии, получаются расстояния $\text{C}-\text{H}=1,057 \text{ \AA}$ и $\text{C}-\text{C}=1,204 \text{ \AA}$.

К сожалению, для получения вращательной структуры необходимо, во-первых, чтобы соединение либо находилось в газообразном состоянии, либо легко переходило в состояние пара. Во-вторых, для разрешения вращательной структуры на составляющие нужно, чтобы момент инерции был не слишком велик. В-третьих, чем ниже симметрия молекулы, тем труднее анализ вращательно-колебательных полос (выше было указано, что в случае неразрешенных полос контур последних может в ряде случаев явиться источником полезных сведений).

Наконец, возмущения, связанные с взаимодействием между колебанием и вращением, о котором уже упоминалось, существенно затрудняют интерпретацию, так как упрощенные формулы ведут к ошибочным результатам.

§ 25. Применение чисто вращательных спектров к определению моментов инерции молекул

В предыдущем параграфе было изложено, как вращательно-колебательные спектры позволяют определить моменты инерции молекул по расположению вращательных линий тонкой структуры. Влияние взаимодействия между колебанием и вращением

обычно трудно поддается учету. Этим объясняется, почему прибегают к чисто вращательным спектрам. Последние, к сожалению, находятся в далекой области инфракрасного спектра, исследование которой очень затруднено вследствие малой интенсивности излучения в этой области доступных нам источников. Несмотря на это, в тех случаях, когда такое исследование возможно, оно дает обычно весьма интересные результаты.

Чтобы вращение молекулы могло обусловить возникновение полос поглощения, необходимо, чтобы электрический момент молекулы при этом изменялся. При вращении молекулы аммиака вокруг оси третьего порядка ее электрический момент остается постоянным. Чисто вращательный спектр получается только у линейных молекул, обладающих постоянным моментом. Углекислый газ чисто вращательных полос не дает. Такой спектр отсутствует и у сферических молекул (типа метана).

Линейные молекулы. Вращение происходит вокруг оси, перпендикулярной к оси симметрии молекулы и проходящей через центр тяжести последней. В первом приближении спектр вращения можно рассматривать как состоящий из равноотстоящих друг от друга полос с интервалами, равными $\frac{h}{4\pi^2 A}$, т. е. промежутку между двумя последовательными полосами в колебательно-вращательном спектре.

В отношении хлористого водорода было установлено, что вращательные полосы являются лишь приблизительно равноотстоящими друг от друга. Положения этих полос в см^{-1} вычисляют не с помощью формулы $\nu = \frac{hJ}{4\pi^2 A}$, где J — вращательные квантовые числа, а по формуле $\nu = 20\,794J - 0,00164J^3$. Кубичный член отражает отсутствие жесткости у вращающейся молекулы, которая одновременно совершает колебательные движения. Для вычисления момента инерции A коэффициент J может быть использован лишь в первом приближении. На рис. 309 приведено распределение интенсивностей полос чисто вращательного спектра хлористого водорода. Можно заметить, что максимум находится в области очень больших длин волн.

Аналогичные данные получают в отношении HF, HBr и HI.

Чем больше момент инерции, тем больше и возможное смещение вращательного спектра в сторону больших длин волн. У многих веществ этот спектр находится в микрорадиоволновой области.

Мы воздержимся здесь от расширенной трактовки этого вопроса. Отметим, однако, несколько работ, проведенных как бы в непосредственном продолжении инфракрасного спектра.

В этой области можно довольно легко выявить различия, вызванные наличием в молекуле изотопов. Например, Дейли, Элиаш и Горман приводят для моментов инерции соединений $\text{N}^{14}\text{N}^{14}\text{O}^{16}$ и $\text{N}^{15}\text{N}^{14}\text{O}^{16}$ соответственно следующие значения: $66,79 \cdot 10^{-40}$ и $69,12 \cdot 10^{-40}$ г. см². В данном случае следует, по-видимому, ожидать и наличия сверхтонкой структуры. Исследуя тонкую вращательную структуру в области длин волн

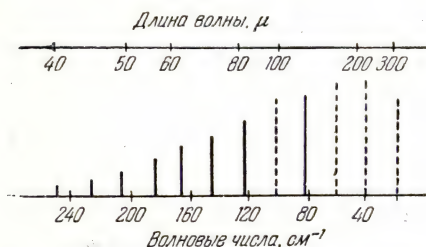


Рис. 309. Вращательный спектр хлористого водорода в газообразном состоянии (схематическое изображение, данное Сюзерлендом по измерениям Черни).

Пунктирные линии указывают полосы, которые еще не удалось наблюдать.

наблюдали на волне в 9 мм переходы $J=4 \rightarrow J=5$ и определили момент инерции CNJ, оказавшийся равным $260 \cdot 10^{-40}$ г. см².

Молекулы типа симметричного вольца. Вращение вокруг оси симметрии не изменяет электрического момента и, следовательно, не дает чисто вращательного спектра. Для возникновения последнего нужно, чтобы молекула вращалась вокруг оси, перпендикулярной к оси симметрии.

Рассмотрим аммиак и покажем на этом классическом примере развитие экспериментальных и теоретических исследований. Баджер и Картрайт в 1929 г. обнаружили в диапазоне длин волн 55—255 м спектр, состоящий из практически равноотстоящих линий, которые соответствовали квантовым вращательным числам от 4 до 9 включительно. В 1935 г. Барнс промерил линии с номерами от 3 до 12 в области длин волн 38—125 м, что при применении формулы

$$\nu = \frac{hJ}{4\pi^2 A}$$

дало значение $A \sim 2,77 \cdot 10^{-40}$ г. см².

Примерно в то же время Райт и Рэнделл [218] показали, что каждая вращательная линия состоит в действительности из дуб-

около 4,5 см, Вейднер вычислил моменты инерции молекул JCl^{35} и JCl^{37} и получил соответственно значения, равные $239,7 \cdot 10^{-40}$ и $250,2 \cdot 10^{-40}$ г. см². При исследовании молекулы OCS Таунс, Хольден и Меррит рассмотрели целый ряд изотопных моделей $\text{O}^{16}\text{C}^{12}\text{S}^{32}$, $\text{O}^{16}\text{C}^{12}\text{S}^{34}$ и $\text{O}^{16}\text{C}^{13}\text{S}^{32}$. Дейкин, Гуд и Колас в той же спектральной области нашли, что момент инерции молекулы $\text{O}^{16}\text{C}^{12}\text{S}^{32}$ равен $137,95 \cdot 10^{-40}$ г. см². При переходе к изотопу S^{34} он меняется на $3,4564 \cdot 10^{-40}$ г. см².

Горди, В. Смит, А. Смит и Ринг

лета со средним расстоянием между составляющими в $1,32 \text{ см}^{-1}$ (рис. 310). Появление этого дублета объясняют расщеплением линий тонкой структуры вращательно-колебательного спектра в результате «туннельного эффекта», т. е. прохождения атома азота сквозь плоскость атомов водорода, что ведет к двум неразличимым структурам.

Кроме того, эти авторы показали, что простую формулу, дающую положения вращательных линий в см^{-1} , следует дополнить кубическим членом

$$\nu = 19\,890(J+1) - 0,0078(J+1)^3.$$

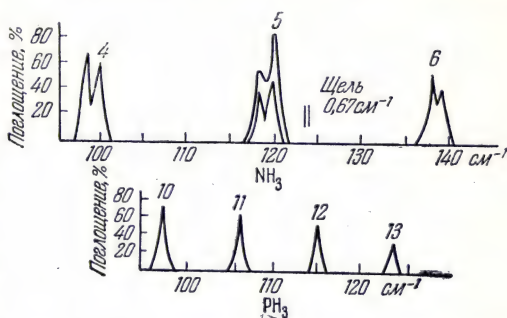


Рис. 310. Чисто вращательный спектр NH_3 и PH_3 [218].

Для NH_3 —кювета толщиной 1 см; при давлении 8 см (4), 6,5 и 10 см (5), 7,3 см (6); для PH_3 —толщина кюветы 1 см, при давлении 30 см.

Благодаря успехам техники удалось показать, что каждая линия в действительности является мультиплетом с тем более значительным количеством составляющих, чем выше вращательное квантовое число [219] (вращательные линии с номерами 11—25 включительно) (рис. 311). Для объяснения учитывают деформацию молекул под влиянием центробежной силы. В результате положение линий зависит уже не только от квантового числа J вращения вокруг оси, перпендикулярной к оси симметрии, но также и от квантового числа K , характеризующего момент вращения вокруг оси симметрии

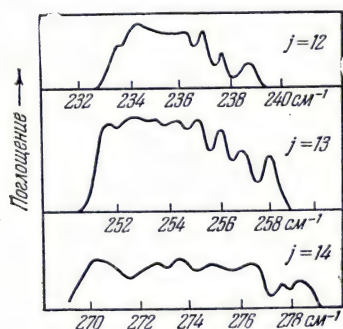


Рис. 311. Тонкая структура чисто вращательных полос аммиака [219].

Что касается PH_3 , молекула которого также имеет форму симметричного волчка, то его вращательные линии представляются простыми. Это наблюдение обычно объясняется тем, что переход атома фосфора сквозь плоскость атомов водорода, хотя и может иметь место, но связан с чрезвычайно близкими энергетическими уровнями, отстоящими только на 10^{-4} см^{-1} .

$$\nu = 19,89J - 0,00294J^3 + 0,00279JK^2.$$

Для «тяжелого» аммиака ND_3 получаются аналогичные результаты.

При современной технике столь близкие уровни еще не удалось разделить.

Среди спектров поглощения в области сантиметровых волн наиболее детально был исследован спектр аммиака, обычно называемый «инверсионным спектром». Можно предвидеть, что на сантиметровых волнах полосы такого же происхождения имеются и в спектрах «тяжелых» или «легких» фосфинов и арсинов. Мы вернемся к этому вопросу на стр. 470. В отношении прочих веществ мы отметим лишь ряд данных. Горди, Симмонс и Смит наблюдали у $\text{CH}_3\text{Cl}^{35}$ и $\text{CH}_3\text{Cl}^{37}$ переходы $J=0 \rightarrow J=1$, а для $\text{CH}_3\text{Br}^{79}$ и $\text{CH}_3\text{Br}^{81}$ переходы $J=1 \rightarrow J=2$. В этих случаях наблюдается сверхтонкая структура, связанная с квадрупольным моментом галоида. Отсюда получают для $\text{CH}_3\text{Cl}^{35}$ момент инерции $A=63 \cdot 10^{-40}$, для $\text{CH}_3\text{Cl}^{37}$ $A=64,0 \cdot 10^{-40}$, для $\text{CH}_3\text{Br}^{79}$ $A=87,5 \cdot 10^{-40}$, для $\text{CH}_3\text{Br}^{81}$ $A=87,9 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$. Исследуя CH_3I , Горди, Смит и Симмонс нашли сверхтонкую структуру для переходов $J=1$ и $J=2$ и $0 \rightarrow 0$ и $1 \rightarrow 1$ для K . Всего эти авторы замерили 13 линий, в то время как расчет позволяет предвидеть еще около пяти более слабых линий¹⁾.

Молекулы с тремя различными моментами инерции. Наиболее интересные примеры относятся к молекулам паров обычной (H_2O) или тяжелой (D_2O) воды, спектры которых изучены с большой точностью (до $0,05 \text{ см}^{-1}$) в работах Рэнделла и сотрудников, в области $18-75 \mu$ и $23-135 \mu$ (см. рис. 63, стр. 123). Удалось разделить линии, отстоящие друг от друга лишь на $0,5 \text{ см}^{-1}$. Несмотря на их чрезвычайную сложность, спектры эти были полностью расшифрованы. Теория позволила рассчитать как положение, так и интенсивности вращательных линий (рис. 312). Как и в случае вращательно-колебательных спектров, трудность в данном случае обусловлена тем, что каждый вращательный уровень, соответствующий квантовому числу J , расщепляется на $2J+1$ отдельных уровней, которые обозначают индексом τ . Этим уровням будут соответствовать числа от $J_{-\tau}$ до $J_{+\tau}$, где τ будет иметь любые значения от нуля до J . В данном случае, как и ранее, нельзя перейти из энергетического состояния J_{τ} в любое другое состояние $J'_{\tau'}$. Нужно, чтобы $J=J'$, либо, чтобы J' отличалось от J только на единицу. Что касается правил отбора для τ , то они различны в зависимости от того, происходят ли колебания электрического момента вдоль большой, средней или малой главной оси инерции. Например, для водяного пара разрешены переходы

$$3_{-3} \rightarrow 3_{-1}, 3_{-3} \rightarrow 3_{+3}, 3_{-3} \rightarrow 4_{-3}, 3_{-3} \rightarrow 4_{+1}.$$

¹⁾ Обзор более новых данных (до 1954 г.) по вопросу о применении методов радиоспектроскопии к изучению структуры молекул см. в книге В. Г о р д и, В. С м и т, Р. Т р а м б а р у л о, Радиоспектроскопия, ГТТИ, М., 1955 (Прим. ред.)

Напротив, переходы

$$3_{-3} \rightarrow 3_{-2}, 3_{-3} \rightarrow 4_{-4}, 3_{-3} \rightarrow 4_{+4} \dots$$

запрещены.

Определение последовательных вращательных уровней можно произвести с большой точностью, если взять несколько сочетаний:

	$8_{-7} - 7_{-7} = 158,00 \text{ см}^{-1}$	$7_{-5} - 7_{-7} = 118,00 \text{ см}^{-1}$
откуда	$8_{-5} - 8_{-7} = 141,50 \text{ см}^{-1}$	$8_{-5} - 7_{-5} = 181,46 \text{ см}^{-1}$
	$8_{-5} - 8_{-7} = 299,50 \text{ см}^{-1}$	$8_{-5} - 8_{-7} = 299,54 \text{ см}^{-1}$

Полученные величины отличаются лишь на $0,04 \text{ см}^{-1}$.

После определения уровней по экспериментальным данным сложные формулы позволяют вычислить моменты инерции. Первоначальную теорию пришлось изменить, так как при больших

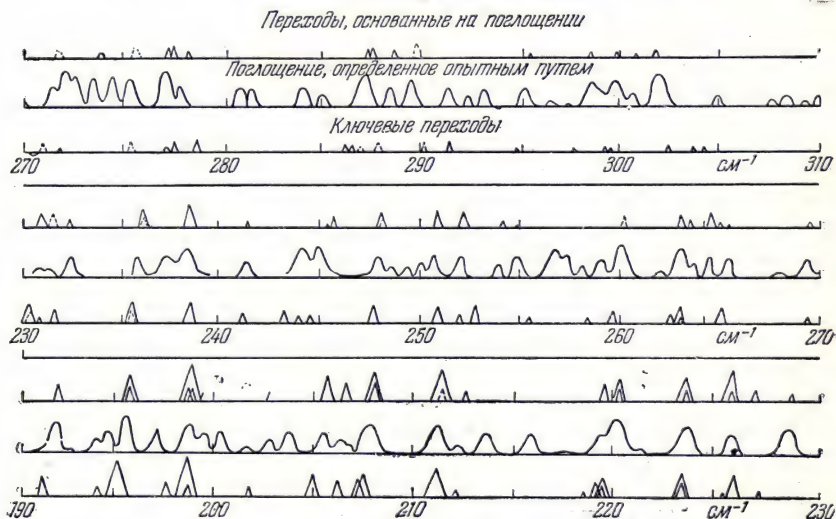


Рис. 312. Чисто вращательный спектр паров тяжелой воды [220].

значениях квантовых чисел вращения между вычисленными и наблюдаемыми данными получались большие расхождения вследствие деформации молекул (например, поправка для $J=11$ для наиболее высокого уровня достигает 280 см^{-1} , т. е. составляет 8,7% от значения терма; для самого низкого уровня эта поправка составляет $4,3 \text{ см}^{-1}$).

В области *коротких радиоволн* наиболее детально исследованным веществом является, по-видимому, SO_2 , в спектре поглощения которого Дели, Голден и Вильсон сумели разделить 32 линии. По этим линиям были определены (для равновесного состояния) три главных момента инерции:

$$A = 95,17 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2,$$

$$B = 81,16 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2,$$

$$C = 13,78 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2.$$

Молекулы H_2O , D_2O , HDO , H_2S , HDS , HDS_e , H_2Se были теоретически исследованы с целью предварительного расчета как частот, так и интенсивностей линий радиоспектра (работы Кинга, Хайнера, Кросса, с одной стороны, и Ван Флека, — с другой). Экспериментальных работ по водяному пару имеется слишком много, чтобы мы могли их здесь изложить.

§ 26. Исследование тонкой структуры вращательно-колебательных полос и выбор одной из нескольких возможных моделей молекул

Рассмотрим ряд примеров, которые покажут, что знание тонкой структуры полос поглощения позволяет выбрать одну из нескольких возможных моделей молекул.

Немало споров было о том, имеет ли молекула *углекислого газа* линейную или нелинейную структуру. В настоящее время по целому ряду соображений (см. ниже, соотношение между спектрами комбинационного рассеяния и инфракрасными спектрами поглощения) часто склоняются в пользу первой гипотезы. В «параллельных» полосах спектра отсутствует ветвь Q и в соответствии с тем, чего можно ожидать для линейной молекулы, здесь отсутствует центральная частота. В течение длительного времени тонкую структуру разрешить не удавалось ввиду большого значения момента инерции и крайне тесного расположения линий. Структура молекулы симметрична (расстояние $\text{C}=\text{O}$ близко к $1,16 \text{ \AA}$). В противном случае линии не были бы равноотстоящими.

Другой интересный случай относится к закиси азота (N_2O).

Здесь можно предполагать нелинейную структуру $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array}$, линейно-симметричную структуру $\text{N}=\text{O}=\text{N}$, напоминающую структуру углекислого газа или, наконец, асимметричную структуру типа $\text{N}=\text{N}=\text{O}$. Полосы поглощения (в области $2-17 \mu$) были достаточно хорошо разрешены Плайлером и Баркером [222], которые установили, что составляющие этих полос являются равноотстоящими, что исключает возможность нелинейной структуры.

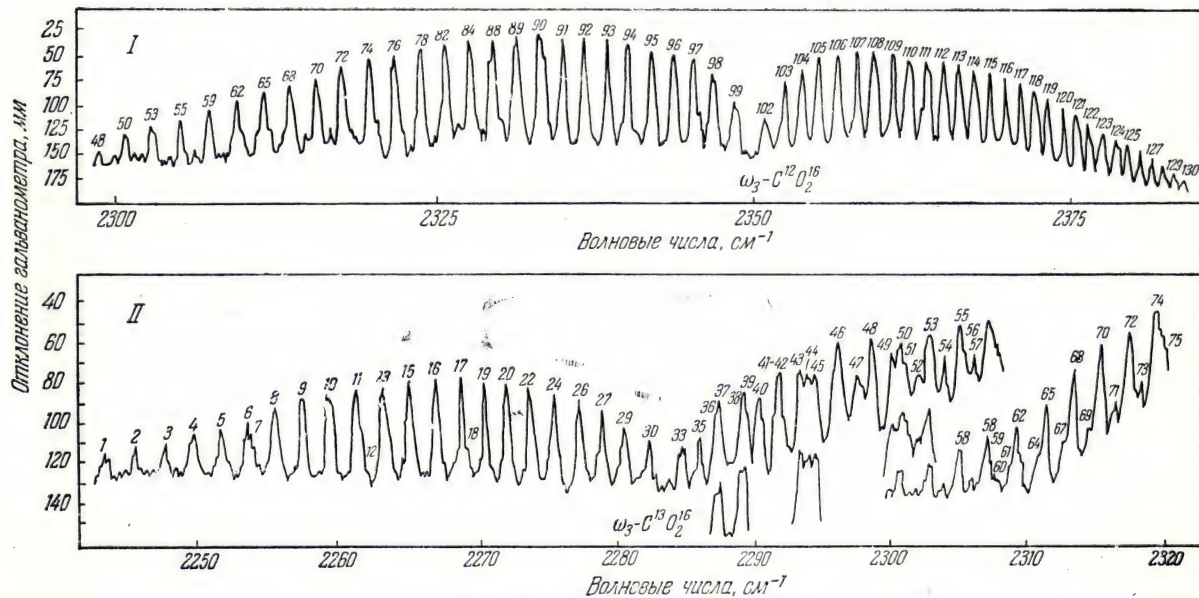


Рис. 313. Тонкая структура основной полосы углекислого газа.

I— $C^{12}O_2^{16}$ при 4,27 μ ; II— $C^{13}O_2^{16}$ при 4,4 μ [221].

Основная полоса при $17\ \mu$ имеет обертоны при $8,60\ \mu$ (обе полосы сопровождаются ветвью Q , свидетельствующей о «перпендикулярном» характере колебаний, рис. 314). Другие основные колебания («параллельного» типа) при $7,78$ и $4,50\ \mu$ также имеют обертоны при $3,90$ и $2,26\ \mu$ с той же структурой (без ветви Q). При наличии симметричной структуры наблюдались бы в соответствии с тем, что будет сказано далее, только обе основные полосы, как и в случае CO_2 . Кроме того, не было бы 1-го обертона, что, противоречит экспериментальным данным. Единственно возможной является, следовательно, асимметричная структура, что согласуется со значением константы Керра и теплоемкости, а также соответствует взглядам химиков. Для получения интересных данных не всегда обязательно вести измерения в далекой части инфракрасного спектра. Нужно лишь, чтобы

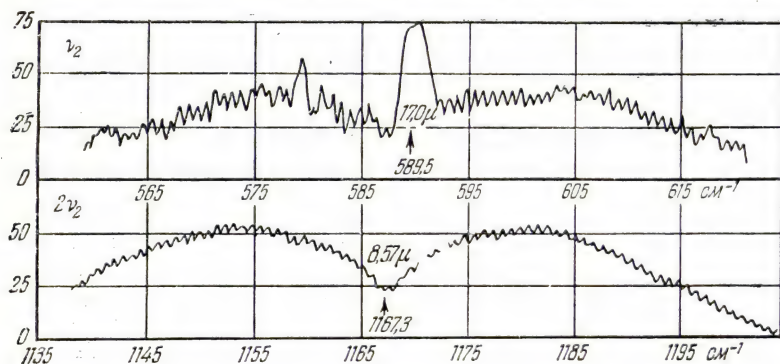


Рис. 314. Тонкая структура полос поглощения N_2O при $8,57$ и $17\ \mu$ [222].

разрешающая способность приборов была достаточно высока. Например, определения полос N_3H в фотографической части инфракрасного спектра свидетельствуют об относительно простой структуре полос, наводящей на мысль о линейной структуре молекулы. В действительности структура отклоняется от линейной и сходна с тем, что наблюдают в случае симметричного волчка. Отсюда можно предположить, что существует смесь нескольких видов веществ: 70% соединения $\text{N}-\text{N}-\text{N}-\text{H}$ (с вероятным резонансом между различными возможными структурами в соответствии с обменом валентностями между атомами азота), имеющего момент инерции $70 \cdot 10^{-40}\ \text{г} \cdot \text{см}^2$, и 30% соединения $\text{N}-\text{N}-\text{N}$ или $\text{N}-\text{N}-\text{N}$ с моментом инерции вокруг оси,



соединяющей атомы азота, равным $1,95 \cdot 10^{-40}\ \text{г} \cdot \text{см}^2$ (т. е. нем-

ного меньше соответствующего ему в молекуле NH_3). Отсюда для расстояний $\text{N}-\text{N}$ и $\text{N}-\text{H}$ получаются соответственно значения 1,16 и 1,08 Å. Во всех этих случаях Девис измерениями вплоть до $\lambda=21 \mu$ подтвердил, что все три атома азота располагаются на одной прямой и не образуют трехугольный цикл, как иногда предполагали ранее.

Молекулу *сероуглерода* CS_2 следует считать линейной и симметричной, так как, с одной стороны, в ее спектре отсутствуют обертоны $2\nu_1$, а с другой стороны, в нем имеются только две основные полосы, активные относительно инфракрасной области спектра ($396,8 \text{ см}^{-1}$ «перпендикулярного» типа с ветвью Q и 1523 см^{-1} «параллельного» типа).

Молекула *сернистого ангидрида* SO_2 , которая считается нелинейной, может иметь при вершине угол, равный 24° или 122° , в зависимости от того, будем ли мы относить полосы с длиной волны $8,68 \mu$

к симметричному колебанию ν_1 , а полосы $7,34 \mu$ — к антисимметричному колебанию ν_2 или наоборот (рис. 316)¹⁾. При достаточной дисперсии прибора можно показать, что обертон $2\nu_1$, представленный полосой $4,01 \mu$, имеет три ветви P , Q , R и что полоса $4,37 \mu$, как комбинация $\nu_1 + \nu_2$, дает лишь две ветви P и R (рис. 315). Наличие ветви Q у первой из этих полос свидетельствует о том, что реальна лишь модель с большим значением угла, что, по-видимому, согласуется также с результатами других физических методов исследования.

Отметим еще два примера, когда, несмотря на неполное разрешение полос, контуры последних позволяют выбрать одну из

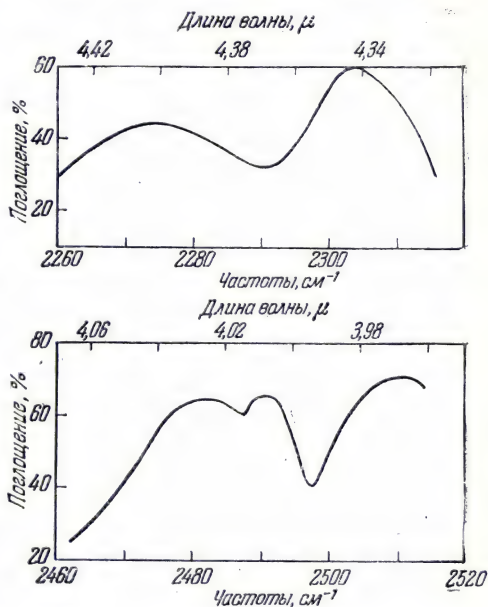


Рис. 315. Полосы поглощения сернистого ангидрида [223].

¹⁾ Эти схемы, как и последующие, дают для определения момента времени представление о характере перемещения колеблющихся материальных точек. Они дают также, в частности, возможность судить о совпадении или расхождении этих колебаний по фазе.

двух возможных структур. Так, для перекиси водорода H_2O_2 форму *цис* следует отклонить, поскольку электрический момент должен изменяться либо только параллельно, либо только перпендикулярно к оси, соответствующей наименьшему моменту инерции (т. е. связи $\text{O}-\text{O}$). Контур полосы при $\lambda=1 \mu$ является гибридным, что свидетельствует о неплоской структуре молекулы, поскольку форму *транс* приходится исключить вследствие наличия постоянного дипольного момента. Аналогичным образом у муравьиной кислоты полосы при 7525 и 9801 \AA также имеют вырожденную структуру, причем наибольшую интенсивность имеет составляющая «перпендикулярного» типа. Приходится допустить,

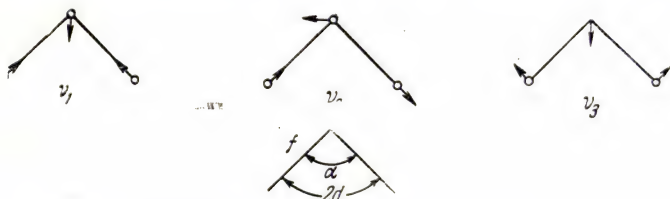
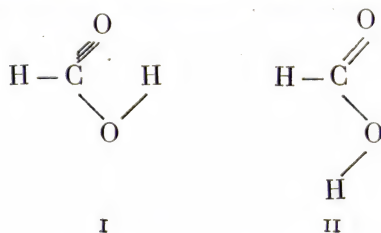


Рис. 316. Колебания нелинейной трехатомной молекулы.

что в парообразном состоянии муравьиной кислоте скорее свойственна структура *цис* (I), нежели структура *транс* (II),



Среди молекул с нелинейной структурой отметим H_2S , HDS и D_2S , F_2O и Cl_2O , NOCl . Напротив, молекулы ацетилена, метилацетилена, диацетилена, недоокиси углерода (C_2O_3), весьма вероятно, являются линейными.

В отношении озона долгое время было не ясно, может ли его структура быть изображена в виде равностороннего или только равнобедренного треугольника. Правильной является, по-видимому, последняя гипотеза: значение угла при вершине изменяется, однако, в широких пределах (от 39° по данным одних исследователей, до $120-130^\circ$ по данным других). Принимая, что интенсивная полоса при 705 см^{-1} вызвана изменением электрического мо-

мента по средней оси инерции, а две интенсивные полосы при 1043 и 2108 см^{-1} относятся к колебанию электрического момента вдоль наиболее короткой оси инерции, Адель и Деннисон допускают структуру остроугольного типа (вывод этих авторов подтверждается расчетами Глокера и Матлака). Позднее, однако, Эберхард показал, что энергия связей допускает наличие и тупоугольной модели. Размеры молекулы определялись по данным электронной дифракции. Симпсон, которая неоднократно рассматривала этот вопрос, считает, что данные измерений Аделя и Деннисона допускают также наличие тупоугольной модели: тонкая структура исследуемых полос недостаточно хорошо разрешена для однозначного определения направления колебаний электрического момента. Мы встречаемся здесь, таким образом, с одним из многих случаев, когда усовершенствование техники исследования инфракрасных спектров может дать решение интересной проблемы.

Выбор линейной структуры для NO_2 , по-видимому, не соответствует действительности. Нелинейная структура значительно лучше согласуется с удвоенной формулой N_2O_4 .

§ 27. Применение инфракрасных спектров к исследованию колебаний молекул

Изложив методы расчета колебаний молекул, приступим теперь к решению следующей задачи: *зная ряд частот инфракрасных спектров (поглощения или отражения), определить тип этих колебаний*. Этот вопрос решается сравнительно просто для несложных молекул, но при увеличении количества участвующих в колебаниях частиц он быстро запутывается. Решить этот вопрос можно многими путями:

- 1) исходя из знания тонкой структуры;
- 2) сопоставляя инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния веществ с выявлением чередования или совпадения частот, наблюдаемых в спектрах обоих типов;
- 3) изучая деполяризацию линий комбинационного рассеяния, что заменяет отсутствие тонкой структуры;
- 4) промерив молекулярные спектры соединений, в которых атомы водорода полностью или частично заменены дейтерием;
- 5) определив смещения полос в инфракрасных спектрах аналогичных соединений, имеющих, например, одинаковую цепь углеродных атомов с различными заместителями;
- 6) исследовав возмущения колебаний одной и той же группировки атомов, которые вносятся другими группами, связанными с этой группировкой в молекуле, изменениями агрегатного состояния, изменением растворителей и т. д.;

7) используя некоторые термодинамические параметры (теплоемкости, внутренней энергии, энтропии). Со своей стороны, молекулярные спектры представляют интерес с точки зрения определения термодинамических параметров;

8) исследовав механические модели, в которых связи заменены пружинами (в таком случае в сильно увеличенном масштабе можно исследовать резонансные частоты модели) или исследовав электрические модели, отображающие характеристики молекулярных осцилляторов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СООБРАЖЕНИЯ О РАСЧЕТЕ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛЫ

а) Рассмотрим вкратце, пользуясь методом Теллера, пути вычисления частот колебаний молекул. Предполагают, что молекулы могут быть уподоблены системам материальных точек (атомов или групп атомов), связанных между собой силами, происхождение которых не уточняется и к которым применяют уравнения теоретической механики.

В первом приближении предполагают, что колебания носят гармонический характер, т. е. что смещение S_i частицы i может быть выражено уравнением

$$S_i = S_i^0 \cos(2\pi\nu t + \varphi);$$

здесь S_i^0 — амплитуда; ν — частота колебаний; t — время; φ — фазовая постоянная (начальная фаза).

Упругая сила F^i равна

$$F^i = m_i \frac{d^2 S_i}{dt^2} = -4\pi^2 \nu^2 m_i S_i,$$

где m_i — масса частицы.

В колебательной системе, состоящей из n частиц, частица № 1, будучи смещена из равновесного положения (составляющие этого смещения обозначим через x_1, y_1, z_1), подвергается действию упругой силы F^1 (с составляющими F_x^1, F_y^1, F_z^1). Разложим эти составляющие в ряд по смещениям (предполагая, что они достаточно малы, чтобы можно было ограничиться линейными членами) и силовым постоянным K :

$$F_x^1 = -K_{xx}^{11}x_1 - K_{xy}^{11}y_1 - K_{xz}^{11}z_1,$$

$$F_y^1 = -K_{yx}^{11}x_1 - K_{yy}^{11}y_1 - K_{yz}^{11}z_1,$$

$$F_z^1 = -K_{zx}^{11}x_1 - K_{zy}^{11}y_1 - K_{zz}^{11}z_1.$$

Если в движении будут участвовать не только частица № 1, но и все остальные, то приведенные выше уравнения следует до-

если не к совершенно невыполнимым вычислениям, то, по крайней мере, к весьма трудоемким расчетам.

Например, в случае модели молекулы этилена с 12 массами вместо определителя 12-го порядка получается ряд уравнений 1-й и 2-й степени и лишь одно уравнение 3-й степени. В случае бензола все 30 типов колебаний (из коих только 20 являются различными) вычисляются по уравнениям со степенью не выше 4-й. Наоборот, при рассмотрении молекул с более низкой симметрией (например, *орто*-хлорфенола, моно- или трихлорэтилена) определители уже не разлагаются, и приходится иметь дело с уравнениями 33-й и 12-й степеней, которые можно решить лишь с большим трудом.

б) По-прежнему предполагая, что смещения частиц малы, можно записать априори выражения кинетической и потенциальной энергии, пренебрегая членами выше второго порядка,

$$V = \frac{1}{2} \sum_{ij} K_{ij} q_i q_j = \frac{1}{2} K_{11} q_1^2 + \frac{1}{2} K_{22} q_2^2 + \dots K_{12} q_1 q_2 + K_{13} q_1 q_3 + \dots$$

Чтобы показать, что в данном случае речь идет не обязательно о декартовых координатах, смещения частиц $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots$, определения которых были даны выше, заменяют на $q_1, q_2, q_3, q_4, q_5, q_6, \dots$, а коэффициенты K_{ij} полагают равными

$$K_{11} = K_{xx}^{11}, \quad K_{22} = K_{yy}^{11}, \dots, \quad K_{12} = K_{xy}^{11}, \dots$$

Нужно, конечно, чтобы выражение потенциальной энергии обладало симметрией, соответствующей симметрии молекулы.

Кинетическая энергия записывается в тех же обозначениях в виде

$$T = \frac{1}{2} (b_{11} \dot{q}_1^2 + b_{22} \dot{q}_2^2 + \dots + b_{33} \dot{q}_3^2 + 2b_{12} \dot{q}_1 \dot{q}_2 + 2b_{13} \dot{q}_1 \dot{q}_3 + \dots \\ \dots + 2b_{3n} \dot{q}_{3n-1} \dot{q}_{3n}).$$

При изменении системы координат указанные выражения принимают форму

$$T = \frac{1}{2} (\dot{Q}_1^2 + \dot{Q}_2^2 + \dots + \dot{Q}_{3n}^2),$$

$$V = \frac{1}{2} (\lambda_1 Q_1^2 + \lambda_2 Q_2^2 + \dots + \lambda_{3n} Q_{3n}^2).$$

Координаты Q_i называются «нормальными», и при применении уравнений Лагранжа видно, что движение сводится к наложению $3n$ синусоидальных колебаний

$$\Omega^2 = \lambda_i.$$

Можно, кстати, легко показать, что λ_i представляет собой корни определителя, называемого также «вековым уравнением»

$$\begin{vmatrix} K_{11} - b_{11}\lambda & K_{12} - b_{12}\lambda & K_{13} - b_{13}\lambda \dots \\ K_{21} - b_{21}\lambda & K_{22} - b_{22}\lambda & K_{23} - b_{23}\lambda \dots \\ K_{31} - b_{31}\lambda & K_{32} - b_{32}\lambda & K_{33} - b_{33}\lambda \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0.$$

После замены переменных этот определитель вновь дает упомянутый выше определитель порядка $3n$.

Выгода такого способа вычислений заключается в том, что здесь можно исходить из заранее выбранной формы потенциальной энергии. В теории *валентных сил* каждая связь, с точки зрения классической химии, ассоциируется с некоторой силовой константой f_i , в то время как углы между смежными валентными связями характеризуются константой f_{θ_i} , измеряющей сопротивление деформации

$$2V = f_1 q_1^2 + f_2 q_2^2 + \dots + f_{\theta_1} \theta_1^2 + f_{\theta_2} \theta_2^2 + \dots$$

Здесь q_i и θ_i — изменения межатомных расстояний и валентных углов.

В *поле центральных сил* существуют только силы, направленные вдоль межатомных линий. Эти силы могут затрагивать атомы, не связанные между собой согласно химическим формулам

$$2V = f_1 q_{12}^2 + f_2 q_{23}^2 + \dots$$

В той и другой гипотезе при наличии n нормальных частот будет n координат смещения частиц и, следовательно, $\frac{n(n+1)}{2}$ коэффициентов в потенциальной функции. Это число сокращается при рассмотрении точечной системы, обладающей элементами симметрии. В таком случае для каждого класса колебаний вычисляют выражение $\frac{n(n+1)}{2}$ и суммируют полученные результаты по всем классам. Например, у метана, обладающего девятью степенями свободы, можно предвидеть $\frac{9(9+1)}{2} = 45$ коэффициентов. В действительности четыре отдельных колебания распределяются по трем классам: простое колебание ν_1 , полносимметричное, дважды вырожденное колебание δ_{12} и два трижды вырожденных колебания ν_{234} и δ_{345} . Число независимых постоянных потенциальной функции сводится, таким образом, к

$$\left[\left(\frac{1+1}{2} \right) + \left(\frac{1+1}{1} \right) + \frac{2 \times 3}{2} \right] = 5.$$

Обе эти рабочие гипотезы с успехом применялись к исследованию многочисленных молекул. В некоторых случаях, например

для метана, метод валентных сил дает лучшие результаты, нежели метод поля центральных сил. В других случаях, например для четыреххлористого углерода, справедлив противоположный вывод. Если продолжить перечисленные примеры, окажется, что для таких промежуточных производных, как хлористый метил или хлороформ, следует принять комбинированную формулу. Отсюда приходят к понятию о потенциальных функциях, учитывающих межатомные взаимодействия; некоторые члены связи отражают характер взаимодействия различных колебаний.

Рассмотрим для примера применение гипотезы валентных сил к трехатомной нелинейной молекуле (см. рис. 316). Обозначим через Δl_1 , Δl_2 , $\Delta \theta$ изменение расстояний l_1 и l_2 между осцилляторами и угла θ валентных связей. Тогда потенциальная функция запишется в виде

$$\omega = f_1(\overline{\Delta l_1^2} + \overline{\Delta l_2^2}) + l_1 l_2 f_0 \overline{\Delta \theta^2} + 2f_{12} \Delta l_1 \Delta l_2 + 2l_1 g_c (\Delta l_1 + \Delta l_2) \Delta \theta.$$

Здесь коэффициенты f_1 и f_0 соответствуют единственным силам, участвующим при отсутствии учета взаимодействия; f_{12} и g_c отражают связи. Необходимо учесть, что в потенциальную функцию нельзя вводить никаких поправочных членов, так как совершенно необходимо, чтобы она сохраняла симметрию, совместимую с симметрией молекулы. Чем выше эта симметрия, тем обычно труднее добавлять члены, отражающие связь.

Расчеты колебательных частот крайне усложняются, как только перестают рассматривать простейшие молекулы. Если исследуемые системы материальных точек обладают некоторой симметрией, то целесообразно перейти к симметричным координатам: они удовлетворяют требованиям симметрии для нормальных координат, расчеты же с ними упрощаются. При переходе к симметричным координатам в выражениях для кинетической и потенциальной энергии выпадают прямоугольные члены с координатами, относящимися к различным типам симметрии. Выгода такого преобразования очевидна, так как колебания, относящиеся к данному типу симметрии, можно рассматривать независимо от колебаний иных типов, а это сильно снижает порядок уравнений, причем указанное выше разложение для векового уравнения непосредственно осуществляется.

в) Все вышеизложенное, как мы уже неоднократно указывали, основано на предположении, что при малых амплитудах колебаний осцилляторы гармоничны. Такая гипотеза, имеющая целью упрощение задачи, не точна, поскольку наблюдаются не только основные полосы, но и обертоны и комбинационные полосы. Отсюда следует, что потенциальную функцию следует дополнить членами высшего порядка.

Прежде чем продолжить, отметим, что члены, относящиеся к связи, следует вводить лишь после внесения поправок на ангар-

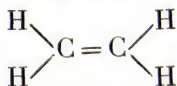
моничность x для определения реальных частот ω_i по наблюдаемым частотам ν_i (см. стр. 417).

Другая трудность возникает при наличии взаимодействия между вращениями на близких уровнях. В последующем мы увидим ряд примеров, когда некоторые полосы поглощения (или полосы комбинационного рассеяния), могущие быть отнесенными к обертонам (или комбинационным частотам), имеют интенсивность, сравнимую с интенсивностью основного колебания, имеющего очень близкую частоту (например, полоса четыреххлористого углерода около 13μ , расщепление линии комбинационного рассеяния углекислого газа при 1340 см^{-1} и т. д.). Эта интерпретация впервые была предложена Ферми и нашла впоследствии широкое применение. С точки зрения автора, следовало бы выяснить пространственный интервал, могущий разделить два способных резонировать уровня, и применять критерий Ферми лишь к вполне определенным случаям. Как бы то ни было, такое взаимодействие может иметь место лишь между колебаниями, относящимися к однотипной симметрии, и соображение это имеет большую важность. Например, у аммиака обертоны $2\nu_4$, близкий к ν_1 (при 3336 см^{-1}), состоит из двух полос, из коих одна — «параллельная», а другая — «перпендикулярная». Первая может взаимодействовать с частотой ν_1 , также «параллельного» типа, что дает в выражении потенциальной энергии член 3-й степени. Вторая взаимодействует с частотой ν_2 (около 3414 см^{-1}) «перпендикулярного» типа лишь за счет ангармоничных членов значительно более высокого порядка. Следует учитывать, что в некоторых случаях могут иметь место возмущения и другого порядка. Например, в случае водяного пара основные колебания ν_1 и ν_3 лежат в одной и той же области и взаимно налагаются, что в значительной мере усложняет исследование их тонкой структуры. Здесь, однако, не возникает резонанса между соответствующими уровнями энергии, поскольку оба эти колебания принадлежат к разным классам симметрии. Наоборот, при рассмотрении обертонов $2\nu_1$ и $2\nu_3$, которые также близко расположены друг к другу и взаимно налагаются, может иметь место резонансное возмущение, которое вносит дополнительный член в потенциальную функцию, поскольку оба они представляют собой «параллельные» полосы. В более общем виде, если ν_1 , ν_2 , ν_3 будут квантовые числа, относящиеся к основным колебаниям ν_1 , ν_2 , ν_3 молекулы водяного пара, и если они определяют собой рассматриваемый энергетический уровень, при ν_1 выше 2, то на любое состояние будут оказывать возмущающее действие состояния, определенные квантовыми числами $\nu_1 - 2$, $\nu_2 + 2$ и $\nu_3 + 2$. Это — явление второго порядка по отношению к тому, которое имеет место у углекислого газа. Оно приводит к введению в выражение потенциальной энергии дополнительного коэффициента.

г) Корни предыдущих уравнений (например, λ_i) выражаются в функции сил связи между атомами или колеблющимися частями, межатомных расстояний, углов между валентными связями и т. д. Отсюда следует, что, наоборот, если точно известны частоты колебаний, отнесенные к каждому из этих видов колебаний, т. е. значения λ_i , то можно попытаться вывести значения сил и различных констант. Здесь могут возникнуть два случая:

Число уравнений, которыми мы располагаем, меньше числа неизвестных. Этот случай наблюдается чаще всего. Рассмотрим, например, простейший случай трехатомной нелинейной молекулы. Ей присущи три основные частоты, дающие три уравнения для определения расстояний между осцилляторами l_1 , l_2 , угла θ , сил f_1 и f_θ . В случае симметричной молекулы мы имеем $l_1 = l_2$. Остаются, однако, при трех уравнениях четыре неизвестных. Если, как уже было сделано, ввести члены, отражающие взаимодействие f_{12} и g_c , то окажется шесть неизвестных лишь при трех уравнениях. Определим сначала силы f_1 и f_θ , а затем, исходя из условия, что корни должны быть действительными, ограничим пределы, в которых могут изменяться константы взаимодействия f_{12} и g_c . В таком случае остается неопределенность, которую удастся снять, принимая более или менее произвольно численные значения f_{12} и g_c по аналогии со сходными задачами или же по соображениям вероятности в отношении порядка величины этих сил [224]. Рассмотрение изотопного эффекта также дает дополнительные зависимости (см. стр. 491).

Число уравнений превышает число неизвестных. Этот случай имеет место при рассмотрении простых потенциальных функций без членов, относящихся к взаимодействиям. Здесь можно исключить все характеризующие молекулы неизвестные постоянные и прийти к одному или нескольким уравнениям, в которые входят лишь некоторые частоты и, например, атомные веса колеблющихся частиц. Так, Сюзерленд доказал, что в случае молекулярной модели с шестью массами типа этилена



получается зависимость, содержащая наряду с массами M и m осцилляторов обоих видов еще три частоты, относящиеся к полностью симметричным колебаниям, и две частоты, колебания которых симметричны по отношению к оси $\text{C}=\text{C}$, но антисимметричны по отношению к центру симметрии. Такая дополнительная зависимость (или другие аналогичные ей) подчас весьма полезна для выбора между возможными расшифровками типов колебаний. Чем больше вводят в потенциальную функцию членов, тем меньше удастся исключить неизвестных постоянных.!

Отсюда можно сделать следующий вывод: с математической или, по крайней мере, с теоретической точки зрения вычисление колебаний молекулы заданной конфигурации всегда возможно. Практически же и физически задача становится неразрешимой, как только отходят от простейших моделей с малым количеством частиц¹⁾. Поэтому при интерпретации спектров часто приходится прибегать к другим методам, которые будут изложены в следующих разделах.

ИССЛЕДОВАНИЯ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ С ПОМОЩЬЮ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ

У двухатомных молекул типа HCl возможно лишь одно основное колебание. Основная полоса легко отличима от последовательных обертонов благодаря своей значительно более высокой интенсивности и меньшей частоте. Обозначим через f силу связи между атомами, а через μ приведенную массу

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2},$$

где M_1 и M_2 — массы осцилляторов. Тогда частота ν колебания будет определяться формулой

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}.$$

Если M_1 и M_2 выразить в функции атомных весов, то для получения ν (см⁻¹) следует умножить это значение на постоянную $C = 5,863 \cdot 10^{-2}$. Сила

$$f = C\nu^2.$$

Если измеренная частота есть ν , а действительная частота колебаний молекулы ω определяется по указанному выше уравнению, $\nu = n\omega$ (1— $n\pi$) (где n — целые числа; x — постоянная ангармоничности), то мы получаем следующие значения силовых постоянных [225] (табл. 32):

Таблица 32

Молекула	ν , см ⁻¹	$f \cdot 10^{-5}$ дин/см	ω , см ⁻¹	$x \omega$	$f_0 \cdot 10^{-5}$ дин/см
HF	(3935)	8,62	4141	91	9,55
HCl	2886	4,74	2889	52	5,06
HBr	2558	3,78	2650	40	4,06
HJ	2233	2,89	(2323)	(40)	3,14
NO	1877	15,4	1907	15	15,9
CO	2155	18,6	2181	13	19,1

¹⁾ В последнее время весьма ценные результаты при расчете сложных молекул дает применение электронно-счетных машин. (Прим. ред).

В последней графе табл. 32 даны значения f_0 , вычисляемые по вышеприведенной формуле, в которую вместо измеренной частоты ν подставляют действительную частоту колебаний ω .

В силу вышесказанного можно допустить, что при замене водорода на дейтерий силы связи не изменяются. Исходя из этой гипотезы, автор вычислил атомный вес дейтерия по атомному весу водорода и положению полос легкого и тяжелого соединения.

Во многих случаях рассуждение полезно вести так, как если бы речь шла о двухатомной молекуле, соединяя в одну-единственную массу некоторые части молекулы. В табл. 33 приводятся выдержки из другой таблицы, вычисленной Кольраушем [225].

Таблица 33

Молекула	ν , см ⁻¹	$f \cdot 10^{-5}$ дин/см
(CH ₃)—(NH ₂)	1037	4,88
(CH ₃)—(OH)	1032	4,86
(CH ₃)—(F)	1010	5,04
(CH ₃)—(CH ₃)	990	4,34
(CH ₃)—(Cl)	710	3,12
(CH ₃)—(SH)	704	3,01
(CH ₃)—(Br)	594	2,61
(CH ₃)—(J)	522	2,15
(CH ₂)=(CH ₂)	1620 (прибл.)	10,7 (прибл.)
(H ₂ C)=(O)	1745	12,9
(CH)≡(CH)	1975	14,9
(HC)≡(N)	2094	17,3

Углекислый газ. Возьмем для начала молекулу CO₂ и примем, что она является симметричной и линейной. У этой молекулы имеются три основные частоты, принадлежность которых в настоящее время является бесспорной (см. рис. 330, стр. 476):

$$\begin{aligned}
 \omega_1 &= 1340 \begin{cases} 1285,5 \\ 1388,3 \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{(наблюдается только в спектрах} \\ \text{комбинационного рассеяния)} \end{array} \\
 \omega_2 &= 2350 \quad \begin{array}{l} \text{(наблюдается только в инфра-} \\ \text{красном спектре)} \end{array} \\
 \omega_3 &= 667,3 \quad \begin{array}{l} \text{(дважды вырожденная, наблюдается} \\ \text{только в инфракрасном спектре).} \end{array}
 \end{aligned}$$

Полная интерпретация спектра наталкивается на некоторые трудности.

Наличие двух линий комбинационного рассеяния вместо одной пытались объяснить резонансом 1-го обертона $2\omega_3$ со средним значением (1340 см^{-1}) частоты ω_1 , которую только и можно определить на приборах с малой дисперсией. Явление резонанса

повторяется, кстати, в других частях спектра, например между $3\omega_3$ и $\omega_1 + \omega_3$ или между $\omega_2 + 2\omega_3$ и $\omega_1 + \omega_2$ и т. д. Кроме основных колебаний, наблюдается еще около 40 полос, одни из которых являются активными относительно спектров поглощения, а другие — относительно комбинационного рассеяния. Эти полосы можно интерпретировать как обертоны или комбинационные частоты с тем большей вероятностью, чем лучше разрешена тонкая структура. Например, у углекислого газа наблюдается относительно редкий случай *разностных комбинационных частот*. Так, две полосы с частотами около 980 и 1664 см^{-1} «параллельного» типа можно расшифровать совершенно однозначно, как соответствующие частотам $(\omega_2 - \omega_1)$ и $(\omega_2 - 2\omega_3)$. Таким образом, приходится учитывать увеличение количества энергетических уровней, относящихся к ω_3 , вводя второе квантовое число l для определения азимута, в котором происходит это дважды вырожденное колебание. Исходя из этой гипотезы, была введена функция $G(v_1, v_2, v_3, \dots)$, рассмотренная на стр. 418 (случай дважды вырожденных колебаний), с 15 константами, благодаря которым можно вычислить с достаточной точностью положения многочисленных наблюдаемых полос (общее число этих полос около 50). Для семи наиболее четко разрешенных полос формула позволяет предсказать положения линий тонкой структуры в соответствии с данными опыта и определить моменты инерции для различных условий возбуждения молекулы.

Успехи в деле разрешения спектральных линий позволили сначала Нильсену выявить, кроме основной полосы 2350 см^{-1} , приписываемой $\text{C}^{12}\text{O}_2^{16}$, другую полосу около 2284 см^{-1} , относящуюся к изотопной молекуле $\text{C}^{13}\text{O}_2^{16}$. Далее, в 1945 г. Нильсену и Яо [221] удалось полностью разрешить тонкую структуру и этой полосы. Ее положение и расстояния между ее составляющими соответствуют теоретическим расчетам (см. рис. 313, стр. 449).

В случае более сложных молекул знание тонкой структуры позволяет правильно расшифровать характер колебаний. Например, на рис. 317 представлены шесть различных основных колебаний *моноголоидных производных метана*. Колебания δ_3, ν_1, ν_4 соответствуют «параллельным» полосам и последовательностям A, C, E (см. рис. 303, стр. 436), а колебания $\delta_{12}, \delta_{45}, \nu_{23}$ — полосам «перпендикулярным» и последовательностям B, D, C . Для более точной интерпретации линий можно начать с рассмотрения группы CH_3 . Поскольку ось молекулы является для CH_3 осью третьего порядка, последняя имеет только четыре различных основных колебания: два простых и два дважды вырожденных. Два из них, ν_1 и ν_{23} , находятся в области 2900 см^{-1} , а два других, δ_{12} и δ_3 , — в области 1300—1450 см^{-1} . Первые являются валентными колебаниями C—H , а остальные — деформационными. Поскольку ν_1 и δ_3 принадлежат к «параллельному» типу, они

отождествляются с последовательностями *C* и *E*, частоты же ν_{23} и δ_{12} — с последовательностями *D* и *F* «перпендикулярного» типа. Тонкая структура позволяет провести однозначную дифференциацию между соседними колебаниями. Оба остальных колебания

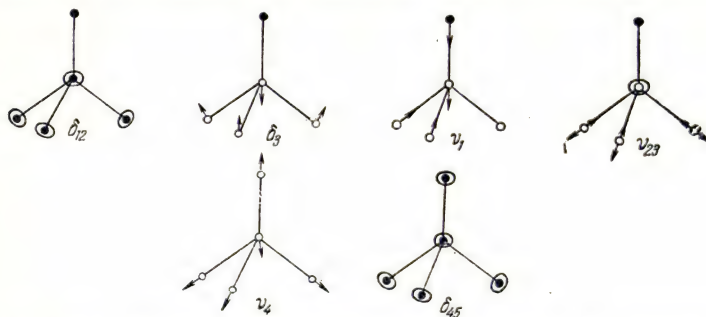


Рис. 317. Колебания пирамидальной молекулы с формулой XY_3Z .

затрагивают всю совокупность молекулы. Их называют «групповыми», или «внешними», колебаниями в отличие от внутренних колебаний групп: первая частота ν_4 представляет собой, по сути дела, колебания двух групп CH_3 и *X* (галоида), осциллирующих друг по отношению к другу

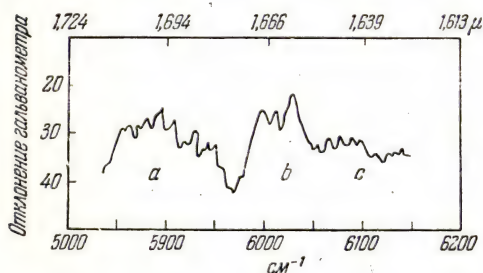


Рис. 318. Полосы поглощения хлористого метила в близкой инфракрасной области [226].

в качестве двух точечных масс. Эта частота соответствует данным первого столбца табл. 33 и последовательности *A* на рис. 308 (стр. 440). Последнее дважды вырожденное колебание δ_{45} относят к последовательности *B*, которая действительно относится к «перпендикулярному» типу. Знание тонкой структуры особенно полезно для выяснения комбинационных частот и обертонов, характеризующих собой различные полосы в близкой части инфракрасного спектра. Например, на рис. 318 представлены три полосы: *a* — соответствующая $\nu_{23} + (\nu_1$ или $2\delta_{12})$ с «перпендикулярной» структурой; *b* и *c* — «параллельная» и «перпендикулярная» составляющие, происходящие от частоты $2\nu_{23}$, структура которой оправдывает произведенное отнесение. Еще точнее можно вычислить поправку ζ , относящуюся к «перпендикулярной» полосе ν_{23} . Отсюда получают для

бинационных частот и обертонов, характеризующих собой различные полосы в близкой части инфракрасного спектра. Например, на рис. 318 представлены три полосы: *a* — соответствующая $\nu_{23} + (\nu_1$ или $2\delta_{12})$ с «перпендикулярной» структурой; *b* и *c* — «параллельная» и «перпендикулярная» составляющие, происходящие от частоты $2\nu_{23}$, структура которой оправдывает произведенное отнесение. Еще точнее можно вычислить поправку ζ , относящуюся к «перпендикулярной» полосе ν_{23} . Отсюда получают для

поправки 2ζ , относящейся к $2\nu_{23}$, и расстояния между линиями $\Delta\nu$ значения $11,3 \text{ см}^{-1}$, отлично совпадающие со значением $12,0 \text{ см}^{-1}$, которое наблюдается в действительности.

Отметим еще «перпендикулярную» полосу с частотой $\sim 2462 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta\nu = 9,7 \text{ см}^{-1}$. Эту полосу можно расшифровать как комбинационную $2\nu_4 + \delta_{45}$, что дает то же расстояние между линиями, что и в случае δ_{45} , а именно $6,95 \text{ см}^{-1}$, или же как комбинацию $\delta_{45} + \delta_{12}$, дающую сумму ζ_i , равную $-0,048$, и расстояние между линиями $8,74 \text{ см}^{-1}$. Последнее число лучше согласуется с экспериментальными данными.

Несмотря на то, что для моногалогидных производных метана теория вращательно-колебательных спектров хуже разработана, чем для углекислого газа, она все же доведена до относительно высокой степени совершенства. Довольно хорошие результаты получаются при применении потенциальной функции смешанного типа (валентной для связей СН и с центральными силами для галогидной связи). Между «параллельной» составляющей обертона $2\delta_{12}$ и ν_1 происходит резонанс. Момент инерции A легко вычисляется по расстоянию между линиями в «параллельных» полосах; однако для вычисления C приходится учитывать взаимодействие между вращением и колебанием, что для разных «перпендикулярных» полос дает различные расстояния между последовательными нулевыми ветвями.

В качестве третьего примера рассмотрим *формальдегид*. У этого вещества с четырьмя колеблющимися массами можно предвидеть шесть различных основных колебаний, представленных на рис. 319 для обычно принятой (у этой молекулы) Y-образной структуры. Полосы, соответствующие частотам ω_1 , ω_2 и ω_3 , будут «параллельного» типа, а полосы, отнесенные к частотам ω_4 , ω_5 , ω_6 , — «перпендикулярного» типа. Колебания ω_1 и ω_4 относятся к группе CH_2 (валентные симметричные и антисимметричные колебания). Они находятся в области 3000 см^{-1} , причем первое должно иметь «параллельную» структуру, а второе — «перпендикулярную» структуру. Нильсен, действительно, указывает на наличие в этой области двух полос «параллельного» типа с расстоя-

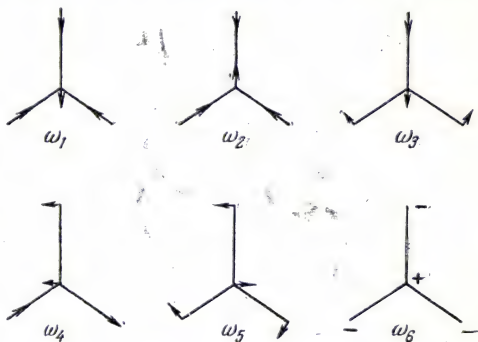


Рис. 319. Колебания молекулы с четырьмя колеблющимися массами, расположенными в виде Y.

ниями между линиями около $2,4 \text{ см}^{-1}$ и на одну полосу «перпендикулярного» типа с расстояниями между линиями около $16,2 \text{ см}^{-1}$ (рис. 320). Дополнительная полоса «параллельного» типа, веро-

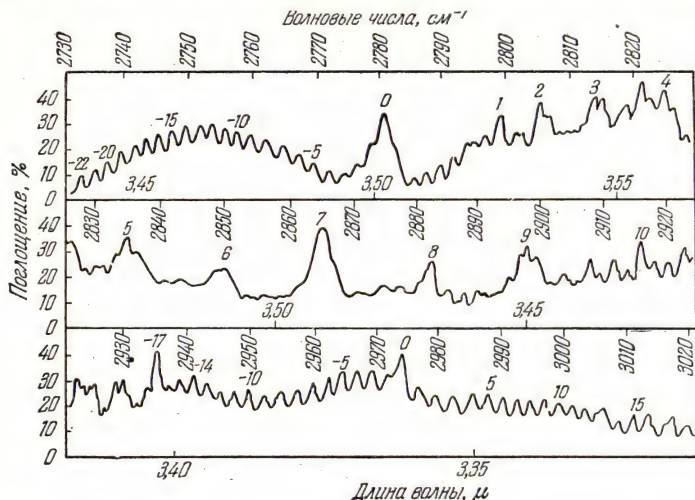


Рис. 320. Тонкая структура трех полос поглощения формальдегида в области $3,3\text{—}3,6 \text{ μ}$ [227].

ятно, является обертоном частоты 1503 см^{-1} «параллельного» типа, обусловленной деформационным колебанием группы CH_2 , т. е. колебанием ω_3 . Мы видели, что группа CH_2 в первом

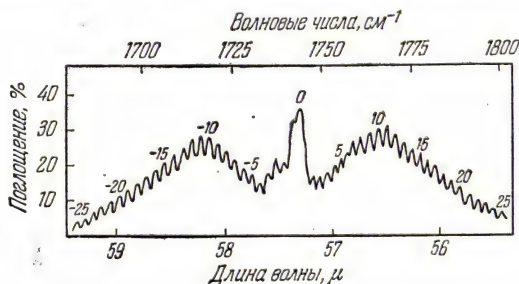


Рис. 321. Тонкая структура полосы формальдегида при $5,7 \text{ μ}$ [227].

приближении может быть уподоблена точке. Колебание группы ω_2 можно таким образом отнести к «параллельной» полосе 1744 см^{-1} (рис. 321), частота которой хорошо совпадает с той, которую наблюдают у весьма многочисленных соединений с группой C=O .

Оба последних вида колебаний ω_6 и ω_5 были найдены в качестве «перпендикулярных» полос Эберсом и Нильсеном при 1278 и 1165 см^{-1} (рис. 322).

При переходе к тяжелому формальдегиду $\text{D}-\text{C} \ll \text{D}$ можно ожидать, что наибольшие изменения коснутся колебательных или деформационных частот, относящихся к связи $\text{C}-\text{D}$, а именно ω_1 , ω_3 , ω_4 . Частота ω_2 , отражающая колебания $\text{C}=\text{O}$, должна, напротив, мало измениться. Несколько больших смещений можно

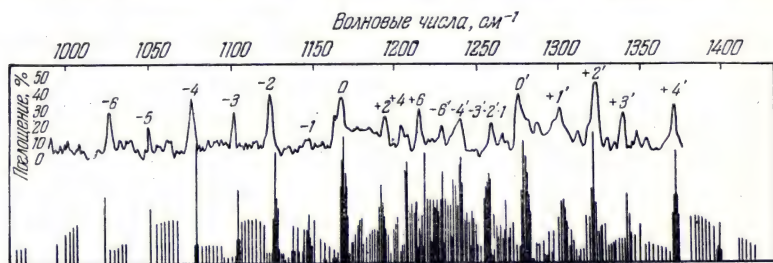


Рис. 322. Тонкая структура полос поглощения формальдегида в области 7,5—10 μ [228].

ожидать для частот ω_5 и ω_6 , но они будут значительно слабее соответствующих им первых трех из упомянутых колебаний. Эберс и Нильсен нашли

$$\begin{aligned} \omega_1 &= 2056,4; & \omega_2 &= 1700; & \omega_3 &= 1106,4 \text{ см}^{-1}; \\ \omega_4 &= 2164,3; & \omega_5 &= 990,2; & \omega_6 &= 938,0 \text{ см}^{-1}. \end{aligned}$$

Моменты инерции, приведенные Дике и Кистяковским для формальдегида, согласуются с данными измерений Эберса и Нильсена, которые приводят следующие значения моментов инерции и сил связи [f_{12} —сила связи между С и О, f_{23} —между С и Н (или D), D и d—силы, препятствующие деформации валентных углов]:

H_2CO ($\text{г} \cdot \text{см}^2$)		D_2CO ($\text{г} \cdot \text{см}^2$)
$A = 24,33 \cdot 10^{-40}$	$f_{12} = 12,96 \pm 0,03 \cdot 10^5 \text{ дин/см}$	$A = 33,8 \cdot 10^{-40}$
$B = 21,39 \cdot 10^{-40}$	$f_{23} = 4,22 \pm 0,4 \cdot 10^5 \text{ дин/см}$	$B = 27,2 \cdot 10^{-40}$
$C = 2,941 \cdot 10^{-40}$	$D = 1,46 \pm 0,03 \cdot 10^5 \text{ дин/см}$	$C = 5,84 \cdot 10^{-40}$
	$d = 0,57 \pm 0,01 \cdot 10^5 \text{ дин/см}$	
	(угол равен 109°).	

У молекул типа XH_3 , предполагаемых пирамидальными, оба простых колебания ν_1 и δ_3 (рис. 323) отождествляются с полосами «параллельного» типа, а оба дважды вырожденных колебания δ_{12}

и ν_{23} — с полосами «перпендикулярного» типа. Для определения этих видов колебаний считают, что все три атома Н связаны между собой значительно большими силами, чем с атомом Х. Частота δ_3 представляет движение совокупности треугольного основания

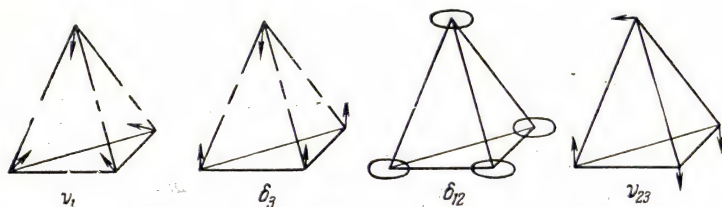


Рис. 323. Колебания пирамидальной молекулы типа XY_3 .

по отношению к Х. При колебании δ_{12} атомы водорода перемещаются по траекториям, схематически изображенным в виде эллипсов. Эти траектории соответствуют сочетанию двух колебаний ω_2 и ω_3 (рис. 324), которые становятся неразличимыми (с точностью до разности фаз) в тех случаях, когда осцилляторы могут

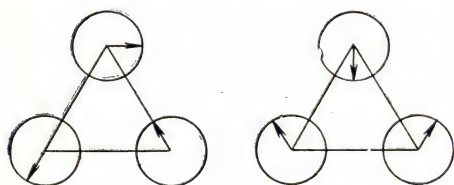


Рис. 324. Вырожденные колебания модели молекулы с тремя равными массами.

быть представлены тремя равными массами, находящимися в вершинах равностороннего треугольника. Если перейти к колебанию ν_{23} , то все три атома водорода практически колеблются здесь вдоль валентных связей, однако они расходятся по фазе. На схеме представлено одно из возможных колебаний.

Что касается частот δ_{12} и ν_{23} ,

то атом азота здесь совершает колебания, при которых центр тяжести системы остается неподвижным.

Отсюда следует, что, по крайней мере теоретически, существуют вполне определенные различия между валентными колебаниями типа ν_1 и ν_{23} , частоты которых должны находиться в одной

Таблица 34

Молекула	«Параллельные» полосы		«Перпендикулярные» полосы	
	ν_1	δ_3	ν_{23}	δ_{12}
NH_3 , cm^{-1}	3335	933 956	3415	1631
ND_3 , cm^{-1}	2420	749,2 745,8	2556	1191,3

и той же зоне. Оба остальных деформационных колебания обязательно имеют более низкие частоты и также отличаются друг от друга по своей тонкой структуре. Итак, мы приходим к интерпретации, представленной в табл. 34.

Спектры промежуточных производных удалось частично разрешить. Здесь имеется шесть различных полос (табл. 35).

Таблица 35

		ν_1 и ν_{23}		δ_{12}		δ_3	
NH_3D , см^{-1}	3470*	3400	2510	1600	1385*	894	874
NHD_2 , см^{-1}	3435	2565*	2455	1460	1230	818	808

Звездочкой отмечены разрешенные полосы. За постепенным смещением положения полос при переходе от NH_3 к ND_3 можно хорошо проследить.

Рассматривая эти явления более интуитивно, можно сказать, что валентные колебания N—H дают полосы около $3300\text{—}3400\text{ см}^{-1}$, а соответствующие им колебания N—D дают полосы с частотами ниже на $1000\text{—}1200\text{ см}^{-1}$. Аналогичное смещение имеет место для колебания δ_3 (остающегося простым, несмотря на наличие связанных с «туннельным эффектом» двойных линий) и δ_{12} (которое разлагается на две полосы).

Однако даже при использовании данных, полученных на основании исследования ND_3 , количество наблюдаемых до сих пор обертонов или комбинационных полос оказывается недостаточным для полного анализа спектра аммиака. С теоретической точки зрения задача эта представляется чрезвычайно сложной, так как колебательная или вращательная энергия молекул, а также энергия, связанная с «туннельным эффектом», не могут считаться независимыми. Другое осложнение объясняется тем, что 1) 1-й обертон колебания δ_{12} , расщепляющийся на две полосы — одну «параллельную» и другую «перпендикулярную», — попадает в ту же область, что ν_1 и ν_{23} , и 2) «параллельная» составляющая резонирует с ν_1 . Тем не менее, удалось определить постоянные ангармоничности для четырех основных колебаний и вычислить правильные значения расстояний для различных нулевых ветвей «перпендикулярных» полос, что, как известно, чрезвычайно важно для определения точных значений моментов инерции. Расстояния $\Delta\nu$ между линиями также позволяют отнести некоторые комбинационные колебания к наблюдаемым полосам. Например, полосы «перпендикулярного» типа с длиной волны около $2\text{ }\mu$ и $\Delta\nu=9,98\text{ см}^{-1}$ можно приписать частотам $\nu_1+\delta_{12}$ или $\nu_{23}+\delta_{12}$. В первом случае тонкая структура должна была бы походить на

тонкую структуру δ_{12} с $\Delta\nu \sim 3$ или 4 см^{-1} , чего не наблюдается. При второй гипотезе расчет с поправкой $\Sigma\zeta = \frac{C}{2A} - 1$ дает в точности удвоенное значение по сравнению с расстоянием, имеющим место в «параллельной» полосе, а именно $9,94 \text{ см}^{-1}$, т. е. величину, отличную совпадающую с результатами наблюдений.

Для AsH_3 и PH_3 можно произвести аналогичные определения. Основные полосы ввиду больших атомных весов фосфора и мышьяка будут иметь по сравнению с аммиаком меньшие частоты. Ниже, в табл. 36, по данным Эмтин-Дельфосса приведены значения сил взаимодействия (f) между атомом X и каждым из атомов водорода, а также сил ($2d$), противодействующих изменению каждого из углов НХН граней тетраэдра и угла α пирамиды.

Таблица 36

Молекула	f , дин/см	$2d$, дин/см	α , град.
NH_3	$7,09 \cdot 10^5$	$1,36 \cdot 10^5$	108
PH_3	$3,36 \cdot 10^5$	$0,75 \cdot 10^5$	100
AsH_3	$2,80 \cdot 10^5$	$0,53 \cdot 10^5$	106

Результаты такого же порядка, но слегка отличные, были получены Сюзерлендом и Ву в инфракрасных спектрах поглощения PD_3 и AsD_3 .

В случае пирамидальных молекул типа XY_3 может возникнуть так называемый «туннельный эффект» о котором уже несколько раз упоминалось. Как известно, этот эффект заключается в том, что атом X, находящийся в вершине пирамиды, попеременно занимает симметричное положение по отношению к плоскости трех атомов Y. Это движение приводит к расщеплению линий, которое в свою очередь связано с расщеплением энергетических уровней. В случае аммиака, для основного невибрационного состояния, оно равняется только $0,66 \text{ см}^{-1}$. В полосе ν_1 около 3μ значение его достигает $1,6 \text{ см}^{-1}$, а в полосе δ_3 около $10,5 \mu$ — приблизительно $33,7 \text{ см}^{-1}$. Если приведенная расшифровка спектра правильна, то у аммиака должна иметься полоса поглощения в области $0,66 \text{ см}^{-1}$. Клитон и Вильямс, действительно, установили ее существование уже много лет тому назад, а ряду авторов недавно удалось расщепить на 30 линий полосу, центр которой находится около $0,8 \text{ см}^{-1}$. Наряду с исследованиями молекулы N^{14}H_3 , Горди и Кесслер изучили также ее изотоп N^{15}H_3 .

Эти данные получили теоретическую интерпретацию при рассмотрении квантовых чисел J и K в пределах от 1 до 10. При этом,

однако, выяснилось, что результаты вычислений по представляющей положение линий полуэмпирической формуле с разложением в ряд по $J^2 + J$ и K^2 отклоняются от измеренных частот. Например, при $K=3$, в зависимости от четного или нечетного значения J вычисленные частоты имеют завышенные или заниженные значения. Поскольку это явление имеет одновременно место для $N^{14}H_3$ и $N^{15}H_3$, Нильсен и Деннисон считают, что в данном случае причина лежит в свойствах молекулы, а не ядра, и объясняют его (1947 г.) как возмущение, влияющее на расщепление вращательных уровней энергии.

Исследователи пошли и далее, открыв сверхтонкую структуру в ближней радиоспектроскопической области (Гуд, 1946 г.).

В 1947 г. Уаттс и Вильямс, Горди и Кесслер и др. наблюдали наличие сателлитов у ряда линий этого вращательного спектра. Положения этих сателлитов согласуются с данными расчетов по теориям Дейли, Кия, Стрендберга, Ван Флека и Вильсона, с одной стороны, а также Кольса и Гуда, с другой. Было предложено испытать влияние на тонкую структуру воздействия электрического поля. В новейшей литературе даны объяснения этих явлений. Например, Яух, пользуясь методами квантовой механики, вывел выражение для расстояния между линиями сверхтонкой структуры, а также для относительной интенсивности этих линий в предположении, что расщепление связано с взаимодействием квадрупольного момента ядра N^{14} с распределением электрического поля в молекуле. Интерпретируется также смещение линий поглощения в электрическом поле переменной интенсивности.

При переходе к более тяжелым молекулам расстояние между составляющими дублетов уменьшается. Мы видели, что в случае ND_3 это расстояние для полосы δ_3 равнялось только $3,4 \text{ см}^{-1}$, а для PH_3 и PD_3 расчетное расстояние оказывается порядка 10^{-4} см^{-1} , в результате чего полоса, соответствующая $0,66 \text{ см}^{-1}$ для NH_3 , смещается в сторону значительно больших длин волн. Например, для PH_3 можно предвидеть поглощение при длине волны порядка 60 м с интенсивностью в $5 \cdot 10^8$ раз более слабой, чем в случае NH_3 .

Приведем еще результаты исследования тонкой структуры полос молекул типа XY_4 . Как уже было сказано, для таких молекул можно предвидеть наличие лишь четырех различных основных колебаний (рис. 325). Схемы этих колебаний представить довольно трудно. В случае ν_1 речь идет о пульсации, при которой атом углерода остается неподвижным. В случае δ_{12} оба атома водорода, например 1 и 2, сближаются, в то время как два остальных, 3 и 4, совершают одинаковое движение, причем смещения происходят по поверхности шара, проходящего через вершину правильного тетраэдра. Поскольку можно различным

образом выбрать две другие пары атомов (например, 1 и 3 или 2 и 4), то каждый атом водорода будет смещаться на двумерной поверхности (дважды вырожденное колебание). Колебания δ_{345} и ν_{234} представляют собой линейное сочетание двух граничных типов следующих движений. В одном из них (ν_{234}) имеют место колебания центральной частицы по отношению к жесткому тетраэдру. В другом (δ_{345}) — две частицы, 1 и 2, сближаются, а две другие, 3 и 4, расходятся. Если выбрать другие пары, например 1 и 3,



Рис. 325. Колебания пирамидальной молекулы XY_3 .

2 и 4, то движение будет протекать гармонически в трехмерном пространстве, причем центральная частица будет оставаться неподвижной. Колебания δ_{12} , ν_1 , ν_{234} , δ_{345} дают линии в спектре комбинационного рассеяния, но активными относительно поглощения являются лишь два последних колебания. Частота первой полосы должна быть значительно ниже частоты второй полосы. Обе полосы сильно отличаются по виду (рис. 326).

Таблица 37

Молекула	ν_{234} , см^{-1}	δ_{345} , см^{-1}
CH_4	3019,6	~ 1310
CD_4	2259,0	995,86
GeH_4	2110	934
SiH_4	2183	910

На рис. 326, 327 и 328 ясно видна в спектрах CH_4 , CD_4 и GeH_4 одинаковая тонкая структура полос 3019, 2259 и 2110 см^{-1} , с одной стороны, и 1310, 995 и 934 см^{-1} , с другой стороны. На рис. 328 автор намеренно показал также другую область поглощения около 3000 см^{-1} , которая отображает комбинационные частоты $(\nu_1 + \delta_{345})$ и $(\nu_{234} + \delta_{345})$. Тонкая структура этих полос полностью отличается от тонкой структуры полосы CH_4 (3019 см^{-1}), находящейся в той же области. Благодаря этому исключаются всякие ошибки в расшифровке типов колебаний. Сказанное в отношении основных полос остается справедливым для обертонов и комбинационных полос.

В каждом случае в зависимости от формы и структуры полос некоторые области поглощения можно расшифровать либо как обертоны, либо как комбинации одной из частот, активных в отношении поглощения, с одной из двух остальных неактивных частот δ_{12} и ν_1 , или как комбинации активных частот δ_{345} и ν_{234} между собой. Этот пример показывает, что неактивные частоты

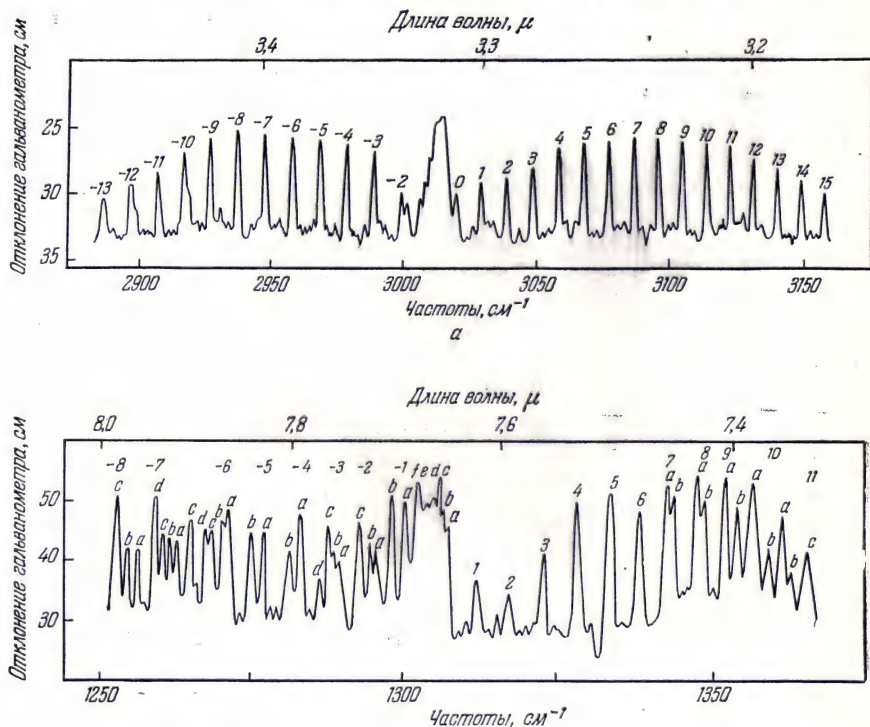


Рис. 326. Тонкая структура двух полос поглощения метана [229].

могут участвовать в виде комбинационных частот при условии соблюдения правил отбора, к которым мы еще вернемся.

С теоретической точки зрения константы ангармоничности и константы потенциальной функции молекул CH_4 и CD_4 позволяют вычислить нормальные частоты этих молекул, а также молекул CHD_3 , CH_2D_2 , CH_3D . Выше уже была отмечена причина, в силу которой расстояния $\Delta\nu$ между линиями в перпендикулярных полосах ν_{234} и δ_{345} (изображение дано на рис. 326) различны. Внося поправки ζ_i для полосы при $1,66 \mu$ (рассматриваемой как $2\nu_{234}$), можно вычислить значение $\Delta\nu = (1 + \zeta_{234}) \frac{h}{4\pi^2 A} = 10,5 \text{ см}^{-1}$.

Для полосы около $2,20 \mu$, по-видимому, представляющей собой комбинационную частоту $\delta_{12} + \nu_{234}$, расщепление $\Delta\nu$ должно иметь то же значение, что и для ν_{234} , а именно $9,8 \text{ см}^{-1}$. Опыт дает значения $10,4$ и $10,7 \text{ см}^{-1}$, которые полностью подтверждают принятую интерпретацию.

Продолжим данный раздел рассмотрением значительно более сложного случая *этилена*. Здесь имеется 12 отдельных типов

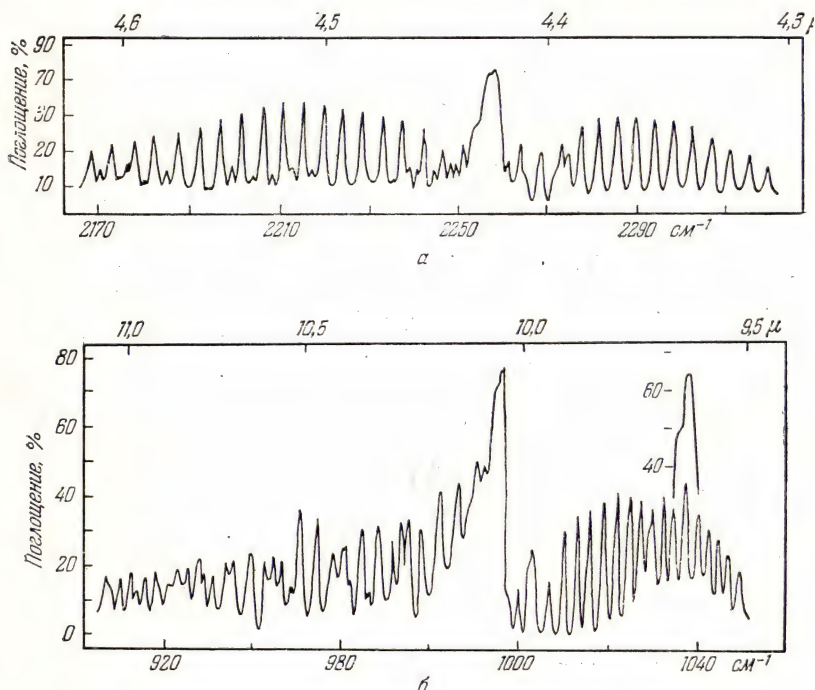


Рис. 327. Тонкая структура полос поглощения CD_4 [230].

колебаний (рис. 329), из коих шесть, именно $\nu_2, \nu_4, \nu_6, \nu_8, \nu_{10}, \nu_{12}$, дают линии в спектре комбинационного рассеяния, а пять, $\nu_1, \nu_3, \nu_5, \nu_9, \nu_{11}$, — инфракрасные полосы поглощения. Одно колебание (кручение вокруг оси $\text{C}-\text{C}$) запрещено относительно обоих явлений. Схемы колебаний можно определить простейшим образом, исходя из колебаний трехатомной нелинейной молекулы (см. рис. 326), к которым добавляют три переноса и три вращения, не показанных на чертеже, поскольку они не дают полос поглощения. Каждое из этих девяти движений ассоциируется с одним и тем же движением, один раз в фазе и один раз в противофазе. Например, симметричное колебание ν_1 (см. рис. 316, стр. 452) дает два колебания, ν_1 и ν_2 (рис. 329), антисимметричное колебание ν_3

(см. рис. 316) — два колебания, ν_3 и ν_4 (см. рис. 329), и т. д. Всего получают 18 движений, из коих шесть представляют собой перенос или вращение молекул. В результате остается 12 собственных колебаний, изображенных на рис. 329 и соответствующих либо инфракрасным полосам поглощения, либо линиям комбинационного рассеяния. Ввиду наличия центра симметрии (см. ниже)

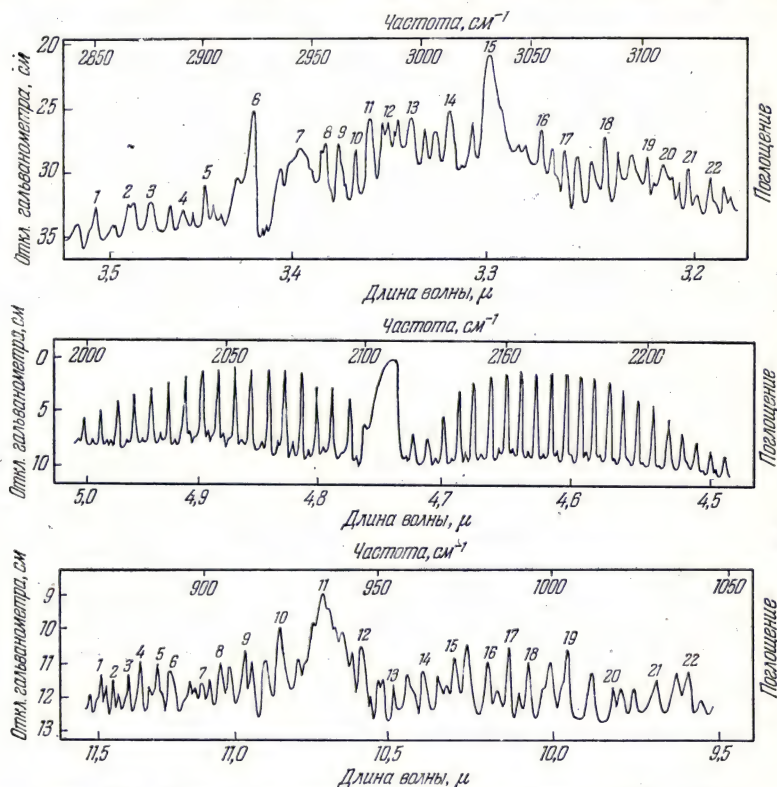


Рис. 328. Тонкая структура полос поглощения GeH_4 [231].

будет иметь место чередование между линиями поглощения и линиями комбинационного рассеяния. Колебания ν_1 и ν_5 , представляющие собой валентные колебания C—H , лежат в области 3000 см^{-1} (2988 и 3107 см^{-1}) и совершаются соответственно параллельно и перпендикулярно к оси молекулы; эти колебания дают, следовательно, две полосы с различными тонкими структурами; колебание ν_3 , соответствующее плоской деформации O—H , однозначно расшифровывается как полоса 1444 см^{-1} со структурой «параллельного» типа. Типы колебаний ν_9 и ν_{11} дают основание предполагать наличие у обоих «перпендикулярной» структуры.

До сих пор удалось обнаружить лишь одну полосу около $949,7 \text{ см}^{-1}$.

Если к данным об инфракрасных спектрах присоединить данные о спектрах комбинационного рассеяния, то можно вычислить

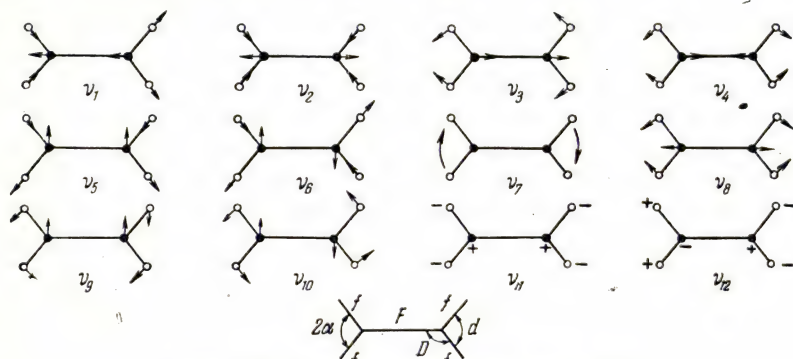


Рис. 329. Колебания молекул типа X_2Y_4 .

расстояния $C-C$ ($1,37 \cdot 10^{-8} \text{ см}$), $C-H$ ($1,04 \cdot 10^{-8} \text{ см}$), моменты инерции $A=33,2 \cdot 10^{-40}$, $B=27,5 \cdot 10^{-40}$, $C=5,7 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$. Маннебак с сотрудниками нашел расчетным путем следующие значения сил взаимодействия F и f между атомами углерода с двойной связью или между атомом углерода и одним из связанных с ним атомов водорода: $8,67 \cdot 10^5$, и $4,99 \cdot 10^5 \text{ дин/см}$.



Рис. 330. Колебания линейной трехатомной молекулы.

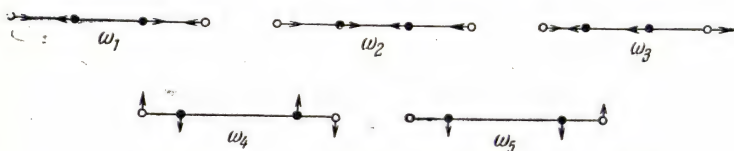


Рис. 331. Колебания линейной молекулы типа X_2Y_2 .

Что касается сил $2d$ и $2D$, противодействующих деформации углов \widehat{HCH} и \widehat{SCH} , то значения их близки к $1,1 \cdot 10^5$ и $1,92 \cdot 10^5 \text{ дин/см}$.

Закончим этот раздел рассмотрением ацетилена, колебания которого представлены на рис. 331. Их легко получить, исходя из трех колебаний линейной трехатомной молекулы (например CO_2), приведенных на рис. 330, с добавлением одной колеблющейся

массы; здесь можно применить тот же метод, что и в случае этилена, рассматривая единственно возможное колебание двухатомной молекулы, а также не участвующие в поглощении движения переноса и вращения, и группируя их попарно либо с совпадением по фазе, либо в противофазе. Колебание двухатомной молекулы дает значения ω_1 и ω_3 (рис. 334), перенос приводит к частоте ω_2 и к другому движению переноса и т. д. Исключая движения переноса и вращения, в данном случае опять находят пять различных видов колебаний, изображенных на рис. 334. Исследование показывает, что оба деформационных колебания, ω_4 и ω_5 , являются дважды вырожденными. У симметричных соединений C_2H_2 или C_2D_2 имеет место чередование между поглощением и комбинационным рассеянием, причем колебания ω_3 и ω_5 являются активными относительно лишь первого явления, а колебания ω_1 , ω_2 , ω_4 — только относительно второго. У смешанных соединений типа C_2HD все виды колебаний, напротив, разрешены в обоих случаях. Ранее было указано, что это соединение имеет дополнительную полосу в близкой инфракрасной области спектра.

Частоты колебаний ω_3 и ω_5 весьма различны, вследствие чего нет необходимости прибегать к критерию структуры, являющейся в одном случае «параллельной», а в другом — «перпендикулярной». В табл. 38 приведены по Кольраушу значения волновых чисел в $см^{-1}$.

Таблица 38

	ω_5 (инфракр.)	ω_4 (комбин.)	ω_2 (комб.)	ω_1 (комб.)	ω_3 (инфракр.)
$H-C \equiv C-H$ $D-C \equiv C-D$	729 539	615 (505) вычисл.	1973 1762	3288 2414	3371 2701

При рассмотрении крайне усложненной наложением комбинационных полос и обертонов близкой части инфракрасного спектра (относительно которой нами были приведены некоторые данные) чрезвычайно полезно исследовать такие особенности, как полосы, с чередованием интенсивности линий с ветвью или без ветви Q , а также полосы без чередования интенсивностей со слабой полосой Q . Мы не будем вдаваться в объяснение такого чередования. Для сил связи получаются следующие значения:

$$f(C-H) = 5,82 \cdot 10^5 \text{ дин/см}; \quad f(C \equiv C) = 15,6 \cdot 10^5 \text{ дин/см}.$$

Расстояния $C-H$ и $C-C$ соответственно равны $1,06$ и $1,2 \cdot 10^{-8}$ см.

При сопоставлении полученных данных с теми, которые были приведены для простых связей $C-C$ и двойных связей $C=C$ у

этилена, мы видим, что в первом приближении значения силовых констант относятся друг к другу, как 1 : 2 : 3, что оправдывает обычно применяемые в учебниках химии наименования простых, двойных и тройных связей.

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ МЕТОДОМ ИССЛЕДОВАНИЯ СИММЕТРИИ МОЛЕКУЛ

В последующем мы предположим, что тонкая структура инфракрасных полос либо отсутствует вообще, либо не была еще определена, и укажем сначала путь для рационального выбора одной из нескольких возможных структур.

Известно, что для возникновения инфракрасных полос поглощения колебания должны сопровождаться изменением электрического момента молекул. В противном случае колебания являются неактивными относительно поглощения в инфракрасной области. Для получения линий комбинационного рассеяния нужно, чтобы при колебаниях происходило изменение поляризуемости молекул. Установление согласования или чередования линий поглощения и комбинационного рассеяния позволяет непосредственно сделать выводы о структуре молекул.

Чем выше симметрия молекулы, тем больше возможностей для чередования между инфракрасным и комбинационным спектром. Наиболее интересные и наиболее часто встречающиеся случаи такого чередования наблюдают при наличии центра или оси симметрии выше второго порядка. Рассмотрим несколько примеров. При наличии в качестве элемента симметрии только плоскости симметрии (тип C_{1h} или C_s) все колебания разрешены как в инфракрасной области, так и в спектрах комбинационного рассеяния. При наличии плоскости симметрии, содержащей ось второго порядка (тип C_{2v}), все колебания дают линии комбинационного рассеяния, которым почти всегда соответствуют инфракрасные полосы. При наличии же плоскости симметрии и перпендикулярной к ней оси второго порядка существует центр симметрии, причем наблюдается полное чередование между обоими явлениями (тип D_{2h}). При наличии оси третьего порядка, через которую проходят три плоскости симметрии (тип C_{3v}), т. е. правильной пирамиды, в спектрах комбинационного рассеяния обнаруживаются все инфракрасные частоты, а в спектрах поглощения — все частоты спектров комбинационного рассеяния. Но если пирамида сплющивается и молекула становится плоской (тип D_{3h}), некоторые колебания обнаруживаются только в спектрах поглощения, другие — только в спектрах комбинационного рассеяния, а третьи будут общими для спектров обоих типов. При наличии правильной тетраэдрической симметрии только трижды вырожденные колебания дают инфракрасные полосы поглощения. В то же время

в спектрах комбинационного рассеяния разрешены все виды колебаний (простые, дважды и трижды вырожденные). Относительно высших видов симметрии мы обсудим в дальнейшем важный случай, встречающийся у молекул типа бензола или циклогексана. Рядом авторов были даны общие правила отбора в отношении инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния. Особенно доступное изложение сделано в ряде статей Кабанн [232]. Рекомендуются также ознакомиться с таблицами в монографии Кольрауша [225] и в уже упомянутой работе Матье.

Можно без преувеличения сказать, что исследование симметрии молекул поистине является руководящим принципом при расшифровке инфракрасных и комбинационных спектров. В свою очередь молекулярные спектры дают ценные сведения об исследуемых атомных структурах. Мы уже обращали внимание читателя на несколько чрезмерную склонность интерпретировать полосы поглощения за счет обертонов и комбинационных частот. Обертоны и комбинационные частоты следуют правилам отбора, которые очень легко установить по правилам отбора для основных колебаний. Рассмотрим, например, тетрахлорэтилен $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$. Молекула этого соединения — плоская (плоскость σ_z) с осью симметрии второго порядка (C_2^z), перпендикулярной к плоскости молекулы. Кроме того, молекула имеет ось симметрии C_x , лежащую в плоскости σ_z , и центр симметрии (симметрия D_{2h}). Все колебания, являющиеся источником инфракрасных полос поглощения, запрещены в спектрах комбинационного рассеяния. Равным образом в спектрах поглощения не обнаруживается ни одного колебания, соответствующего линиям комбинационного рассеяния (см. рис. 329).

Для выяснения вопроса об активности того или иного обертона пользуются правилом символических произведений

$$[s][s] = [s], \quad [s][as] = [as], \quad [as][as] = s$$

(s — колебание, симметричное по отношению к какому-либо элементу, как-то: плоскость, ось и т. д.; as — соответствующее ему антисимметричное колебание).

Таблица 39

Колебания	Симметрия по отношению к		
	C_2^z	σ_z	C_x
ν_{1u} (активно в поглощении, запрещено в рассеянии)	s	as	as
$2\nu_{1u}$ (1-й обертон)	s	s	s
$3\nu_{1u}$ (2-й обертон)	s	as	as

Итак, 1-й обертои, а также все четные обертои дают симметрию, соответствующую колебанию типа $A_{1g}(\nu_2, \nu_4, \nu_8)$, *запрещенному* в поглощении; 2-й обертои воспроизводит симметрию колебания $B_{1u}(\nu_{11})$ и, как и все нечетные обертои, является, таким образом, *разрешенным* в поглощении

B_{1u} (активно в поглощении, запрещено в рассеянии)... s as as

A_{1u} (запрещено в поглощении, активно в рассеянии)... s as s

Симметрия комбинационного колебания... s s as

Итак, мы приходим к симметрии типа B_{1g} , к которому относятся колебания (ν_6, ν_{10}) и которая неактивна в поглощении. Поэтому рассматриваемое сочетание не может послужить для объяснения инфракрасной полосы поглощения. Сочетание двух колебаний типа B_{3u} , являющихся активными в поглощении (например ν_1 и ν_3), может привести к возникновению колебания с симметрией B_{2g} , которой соответствует тип колебания ν_{12} , являющийся неактивным в поглощении.

B_{1u} (активно в поглощении, запрещено в рассеянии) . . . s as as

B_{3u} » » » » » . . . as as s

Симметрия комбинационного колебания as as as

В предыдущем примере мы рассматривали только простые колебания. Случай с вырожденными колебаниями представляется несколько более сложным. Рассмотрим, например, молекулу углекислого газа (см. рис. 330). Все обертои ω_1 запрещены в поглощении, но могут фигурировать в комбинационных колебаниях типа $\nu_1\omega_1 + \nu_2\omega_2 + \nu_3\omega_3$ при условии, что при произвольном изменении ν_1 между начальными и конечными состояниями колебания изменение $(\nu_2 + \nu_3)$ явится нечетным. (Если бы изменение $\nu_2 + \nu_3$ было четным, то соответствующие колебания не дали бы полос поглощения.) Поскольку колебание ω_3 не совершается в определенной плоскости, приходится ввести второе квантовое число, о котором было уже сказано, и которое с точностью до множителя $\frac{h}{2}$ представляет собой момент вращения вокруг оси молекулы. При наличии четного изменения ν_3 разрешается изменение $\Delta l = \pm 1$, и тогда появляется полоса «перпендикулярного» типа. При наличии же нечетного изменения ν_3 разрешено изменение $\Delta l = 0$, что приводит к появлению полосы «параллельного» типа.

В обоих случаях внешний вид тонкой структуры позволяет проверить интерпретацию экспериментальных данных.

Разберем теперь более сложный случай, когда при наличии тетраэдрической молекулы типа XY_4 с атомом X в центре тетраэдра

вырожденные колебания приводят к появлению уже не одной, а нескольких полос с учетом обертонов или комбинационных частот. Все четыре различных колебания, с которыми мы уже встретились выше, распределяются следующим образом: ν_1 (класс A_1) только в комбинационном рассеянии, δ_{12} (класс E) только в комбинационном рассеянии, ν_{234} и δ_{345} (класс F_2) как в инфракрасном поглощении, так и в комбинационном рассеянии. Среди комбинационных колебаний $\nu_1 + \delta_{12}$, $\nu_1 + \nu_{234}$, $\nu_2 + \delta_{345}$, $\delta_{12} + \nu_{234}$, $\delta_{12} + \delta_{345}$ первое принадлежит к классу E (только в комбинационном рассеянии), а остальные — типа F_2 (в инфракрасном поглощении и комбинационном рассеянии).

Обертоны δ_{12} распадаются на несколько видов колебаний, запрещенных относительно поглощения; 1-й обертоны ν_{234} и δ_{345} дает три колебания типов A_1 , E и F_2 , 2-й — три колебания, из которых одно — типа A_1 , а два — типа F_2 . Сочетание $\nu_{234} + \delta_{345}$ дает три колебания типов A_1 , E и F_2 и т. д.

Иногда, впрочем довольно редко, случается, что основное колебание неактивно в отношении поглощения, в то время как некоторые из его обертонов дают полосы поглощения.

Молекулы типа O_2 , N_2 , Cl_2 не имеют электрического момента, а следовательно, не дают инфракрасных полос поглощения. (Квадрупольная теория позволяет предвидеть такие полосы.) Напротив, двухатомные молекулы типа HF , HCl , CO , NO и др. обладают постоянным моментом.

Трехатомные молекулы имеют три основных колебания. Если последние наблюдаются одновременно в спектрах поглощения и в спектрах комбинационного рассеяния, то можно заключить об их нелинейной структуре (H_2O , H_2S и т. д.). При наличии же чередования молекула является линейной и симметричной (CO_2 , CS_2 и т. д.). Некоторая неуверенность остается в отношении линейных асимметричных молекул, но мы видели, каким образом тонкая структура позволяет сделать выбор между возможными вариантами в случае N_2O , SCO и т. д. (см. рис. 314, стр. 450).

При наличии четырех колеблющихся частиц линейная структура приводит к чередованию между спектрами рассеяния и спектрами поглощения ($CN \equiv CH$, $CN - CN$). Для гомологов ацетилена можно также принять линейную структуру, если рассматривать заместители как точечные массы, например $(CH_3) - C \equiv C - (CH_3)$. Для этого углеводорода, как и для других симметричных соединений с той же структурой, должно иметь место чередование между поглощением и рассеянием, как в случае ацетилена C_2H_2 и тяжелого ацетилена C_2D_2 .

У соединений типа XY_3 наличие четырех инфракрасных полос, которым соответствуют четыре линии в спектре комбинационного рассеяния, свидетельствует о пирамидальной структуре

(NH_3 , PH_3 , AsH_3 , и т. д.). При наличии двух общих частот и двух чередующихся, активных соответственно в поглощении и рассеянии, имеет место плоская структура. На рис. 332 представлены соответствующие колебания. Среди соединений типа XO_3 плоскую структуру имеют карбонаты и нитраты, а пирамидальную структуру — сульфиты, хлораты, броматы, иодаты и т. д. У веществ с формулой X_2Y_2 и нелинейной конфигурацией могут встретиться два случая: либо форма типа «ванны», у которой все комбинационные линии, за исключением одной, повторяются в поглощении, либо форма «кресла», у которой имеет место чередование обоих явлений (см. пример дихлорэтана, рис. 376 и 377, стр. 564).

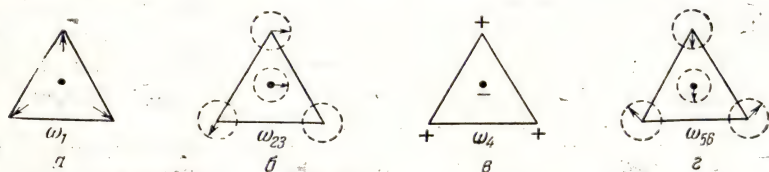


Рис. 332. Колебания плоской молекулы типа XY_3 .

а — активно относительно комбинационного рассеяния, неактивно относительно инфракрасного спектра; б, г — активно относительно комбинационного рассеяния и инфракрасного спектра; в — неактивно относительно комбинационного рассеяния, активно относительно инфракрасного спектра.

Рассмотрим соединения типа XY_4 , тетраэдрическая структура которых проявляется в виде наличия только двух основных полос, активных в инфракрасной области спектра, и четырех полос, активных в комбинационных спектрах. Такой случай имеет место у сульфатов, селениатов, хроматов, молибдатов, вольфрамов, перхлоратов, ортофосфатов, арсениатов и т. д. Если все четыре атома (на пример, все четыре атома кислорода) неэквивалентны, то количество полос поглощения возрастает. У пирамидальной структуры XY_3Z имеется шесть различных основных колебаний, активных относительно рассеяния и поглощения, при наличии же пирамидальной структуры типа XY_2Z_2 таких частот находят девять, причем одна из них неактивна относительно поглощения. Отсюда следует, что исчезновение вырождений может дать сведения о внутренней симметрии молекул.

Автор совместно с Дюваль исследовал спектры тиосульфатов, которые неправильно именуют гипосульфитами. Известно, что в этих веществах один из атомов кислорода группы SO_4 замещен одним атомом серы, причем общая формула тиосульфатов имеет вид $\text{S}_2\text{O}_3\text{—Me}$, где Me — двухвалентный металл. В этих условиях один шестивалентный атом серы связан с тремя атомами кислорода и со вторым атомом серы, который является только двухвалентным. Нам следует найти шесть различных видов колебаний (симметрия C_{3v}). В действительности некоторые вырожденные

колебания расщепляются, а это свидетельствует о том, что наряду с соединением, имеющим ось симметрии третьего порядка, здесь, вероятно, существует вторая форма, в которой не все три атома кислорода играют одинаковую роль. Это обстоятельство было отмечено и на основании химических соображений, что приводит ко второй возможной молекулярной форме: $S - SO_2 - O -$.

В других случаях из рассмотрения числа и положения полос, а также их принадлежности к определенным видам колебаний можно получить данные о симметрии молекул и, следовательно, о положении атомов водорода. Например, можно установить, что у бикарбонатов (см. рис. 203, стр. 328) по сравнению с карбонатами количество максимумов в рассматриваемой области возрастает от трех до семи. Это — очевидное доказательство того, что повышение числа колеблющихся частиц у бикарбонатов не может объяснить само по себе увеличение количества максимумов и что симметрия молекул должна в данном случае оказаться ниже, чем у карбонатов. Такое соображение позволяет, например, исключить всякую структуру, имеющую ось симметрии третьего порядка.

При рассмотрении в бикарбонат-ионе $C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O \\ \searrow OH \end{matrix}$ колебаний группы OH

можно сделать выбор между двумя возможными структурами: структурой с атомом водорода, расположенным в плоскости, образованной атомом углерода и тремя атомами кислорода, и структурой с атомом водорода вне этой плоскости. Согласно последней гипотезе бикарбонаты представляют собой последовательность наложенных друг на друга плоских групп CO_3 , в которой атомы водорода образуют своеобразные мостики (водородную связь) между двумя атомами кислорода, принадлежащими к двум соседним группам CO_3 .

У молекулы типа циклобутана, которую можно причислить к соединениям с четырьмя колеблющимися массами (уподобляя группы CH_2 точкам), единственная возможная структура будет плоской ввиду малого количества наблюдаемых линий комбинационного рассеяния, ни одна из которых не должна обнаруживаться в спектре поглощения. У замещенных циклобутанов будет наблюдаться, напротив, совпадение частот инфракрасных полос и линий комбинационного рассеяния, которое будет тем полнее, чем ниже симметрия соединения.

Представляет интерес случай насыщенных алифатических углеводов, в которых группы CH_2 и CH_3 мы будем уподоблять точкам. Известно, что цепочки этих углеводов зигзагообразны и лежат в одной плоскости (рис. 333). Углеводы с неразветвленными цепочками и четным числом атомов углерода имеют центр симметрии с осью второго порядка, перпендикулярной к плоскости фигуры. Напротив, у углеводов с нечетным числом

атомов углерода бинарная ось лежит в плоскости фигуры, а центр симметрии отсутствует. В первом случае будет иметь место чередование, а во втором случае — совпадение между частотами поглощения и комбинационного рассеяния.

Не претендуя на исчерпывающее рассмотрение вопроса, который подвергался долголетнему исследованию со стороны многих ученых, можно получить данные о строении бензола путем сопоставления обоих явлений. Если бы существовала ось шестого порядка, то в инфракрасных и комбинационных спектрах не было бы ни одной общей полосы, независимо от того, какова структура — плоская или пространственная. При наличии симметрии третьего

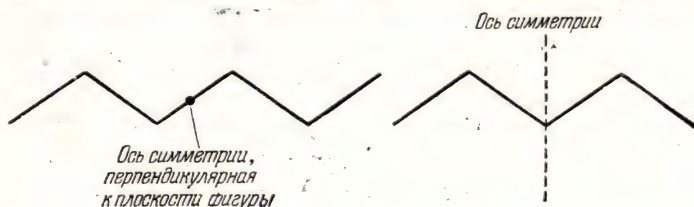


Рис. 333. Симметрия неразветвленных алифатических углеводородов с четным или нечетным числом атомов углерода.

порядка всегда будет несколько общих частот (в зависимости от плоского или пространственного характера структуры молекулы). Выбор между структурами с осью шестого порядка и осью третьего порядка облегчается рассмотрением спектров двузамещенных производных 1—4, четырехзамещенных производных 1—2—4—5 или шестизамещенных 1—2—3—4—5—6 (при идентичных замещающих группах). При этом наблюдается полное чередование между спектрами поглощения и спектрами комбинационного рассеяния, которое было бы невозможно объяснить в предположении симметрии третьего порядка. Заметим, что в указанном случае такое чередование наблюдалось даже у производных с различными заместителями: линии комбинационного рассеяния или инфракрасные полосы уже не запрещены, но слишком слабы, чтобы их можно было наблюдать. Сохраняется лишь квазицентр симметрии. При современном состоянии наших знаний все протекает так, как если бы структура недеформированной молекулы бензола (например, бензола в парообразном состоянии) была плоской с осью шестого порядка (с возможным резонансом между обеими формами). Не исключено, впрочем, что более тонкий анализ в дальнейшем позволит учесть наличие трех других канонических, также резонирующих форм, происходящих от формулы Дьюара. Поляризация комбинационных линий бензола, как и тонкая структура инфракрасных полос (которые, к сожалению, недостаточно хорошо разрешены) также дают по этому вопросу полезные сведения.

Известно, что пиридин представляет собой бензольное ядро, в котором одна из СН -групп заменена атомом азота. Единственными элементами симметрии здесь являются плоскость молекулы и содержащаяся в ней ось второго порядка (симметрия C_{2v}). Отсюда следует, что, за исключением нескольких пространственных колебаний (точнее, 3 из 27), все колебания сразу же становятся активными относительно поглощения и комбинационного рассеяния, чего нет у бензола ввиду его значительно более высокой симметрии. При переходе от пиридина к α -пиколину (сопоставимому с толуолом, поскольку в обоих случаях один из атомов водорода замещен группой СН_3) в спектре наблюдают значительно меньше изменений, чем при переходе от бензола к толуолу. Действительно, различие между симметрией молекулы пиридина и симметрией молекулы α -пиколина (который обладает лишь одной плоскостью симметрии) значительно меньше, чем между симметрией бензола и толуола. У последнего, предполагая, что СН_3 является потенциальной группой, имеется лишь плоскость симметрии с осью второго порядка — симметрия C_{2v} .

Все эти примеры свидетельствуют о том, что с точки зрения колебаний замена одного атома другим может благодаря изменению сил связи привести к изменению колебательных частот; тем не менее, появление различных типов колебаний в поглощении или комбинационном рассеянии определяется только соображениями симметрии молекул.

Изучение структуры циклооктатетраена является в настоящее время весьма актуальной задачей. Сопоставление его инфракрасных и комбинационных спектров до сих пор не позволило прийти к окончательным выводам, с одной стороны, ввиду трудности приготовления этого продукта, не позволяющей воспроизводить его с достаточной точностью, а с другой стороны, поскольку в настоящее время еще не умеют синтезировать в достаточном количестве его производные.

Строение циклогексана близко к строению бензола и интерпретация типов его колебаний аналогична, если в обоих случаях допустить, что группы СН_2 или СН могут рассматриваться как точечные массы. Молекула циклогексана может иметь плоское или пространственное ядро. В последней гипотезе возможны две различные формы: в виде «кресла» или в виде «ванны» (рис. 334).

Отсюда вытекают соответственно следующие виды симметрии: D_{6h} , C_{2v} и S_{6u} . Наличие оси симметрии шестого порядка (прямой или зеркально-поворотной) приводит к чередованию колебаний, разрешенных относительно поглощения и рассеяния. Отсюда, казалось бы, можно легко произвести выбор между этими различными формами и даже определить их содержание в смеси. Трудность обусловлена тем, что в случае оси шестого порядка волновые числа колебаний групп СН_2 для случаев симметричной или

антисимметричной связи по отношению к центру очень мало отличаются друг от друга. Первые колебания активны только относительно комбинационного рассеяния, а вторые — только относительно поглощения. В таком случае между обоими явлениями можно констатировать соответствие частот, причем из этого факта не вытекает с необходимостью заключение о низкой симметрии молекулы (C_{2v}). Несмотря на одновременное наличие трех одинаковых

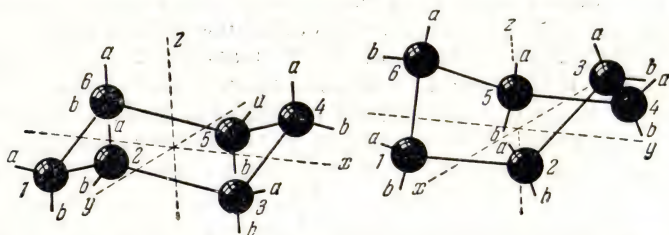


Рис. 334. Возможные формы молекулы циклогексана [233].

волновых чисел в спектрах комбинационного рассеяния и в инфракрасных спектрах ($1028, 1266, 1445 \text{ см}^{-1}$), недавно проведенные исследования циклогексана в жидком, твердом и парообразном состоянии позволяют заключить о наличии у него оси шестого порядка. Учитывая количество поляризованных линий комбинационного рассеяния, приходится исключить плоскую форму и отказаться от предположения о переходах между формой «кресла» и формой «ванны» в зависимости от условий опыта. Основываясь на единственно возможной форме «кресла», недавно были вычислены колебательные частоты, оказавшиеся в полном соответствии с опытными данными [234].

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ КОМБИНАЦИОННЫХ ЛИНИЙ ДЛЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЙ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ

Когда тонкая структура инфракрасных полос не известна, но колебания молекулы сопровождаются возникновением линий комбинационного рассеяния, деполяризация последних дает чрезвычайно ценные сведения для отнесения наблюдательных частот к этим типам колебаний¹⁾.

У трехатомных нелинейных молекул, как уже было сказано, кроме деформационной частоты можно предвидеть еще две

¹⁾ Известно, что поляризованные линии соответствуют типам колебаний, при которых сохраняются элементы симметрии молекул. Например, в случае плоских молекул колебания, симметричные по отношению к определенной оси, будут поляризованы, в то время как пространственные колебания или же колебания в плоскости, антисимметричные по отношению к оси, дадут деполяризованные линии комбинационного рассеяния.

частоты, связанные с валентными колебаниями, одно из которых — симметричное, а другое — антисимметричное (см. рис. 316, стр. 452). Если бы тонкая структура была известна, то можно было бы, как это было показано для SO_2 , различить друг от друга эти типы колебаний, поскольку первое соответствует «параллельной» полосе, а второе — «перпендикулярной». Поскольку оба колеба-

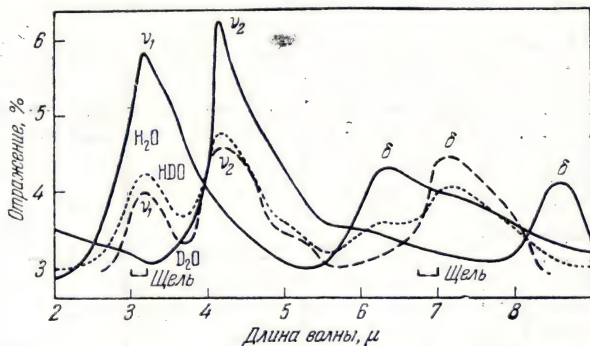


Рис. 335. Отражательная способность H_2O в жидком состоянии (кривая ν_1), D_2O (кривая ν_2), смеси $\text{HDO} + \text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O}$ (пунктирная кривая), HDO по предыдущим кривым (штрихованная кривая) [238].

ния активны относительно поглощения и комбинационного рассеяния, то во всех случаях частоту, дающую поляризованную линию комбинационного рассеяния, следует отнести к симметричному валентному колебанию, а частоту деполаризованной линии комбинационного рассеяния — к антисимметричному колебанию. В зависимости от значения угла при вершине частота антисимметричного колебания будет больше или меньше частоты симметричного колебания. В ряде случаев (например, для воды в парообразном состоянии) эти частоты очень близки друг к другу, что в течение довольно длительного времени являлось причиной некоторой неуверенности. Для «легкой» воды получают частоты ν_1 , а для «тяжелой» воды — ν_2 (рис. 335). В случае «полутяжелой» воды обе частоты четко разделены. Однако, как мы увидим из дальнейшего, задача в отношении воды в жидком и твердом состоянии оказывается крайне сложной. Мы ограничимся здесь лишь указанием волновых чисел, которые наблюдают или вычисляют в различных условиях (табл. 40).

Мы увидим в дальнейшем, что молекулы H_2O или D_2O реально существуют только в парообразном состоянии (или в эквивалентных условиях). Отсюда следует, что для расчета сил связи должны служить только частоты, соответствующие этому состоянию.

Таблица 40

Волновые числа воды и ее дейтерозамещенных (в см^{-1})

	H ₂ O	HOD	D ₂ O	Литература
<i>В парообразном состоянии</i>				
Вычисленные данные	3560 3420 1610	3520 2510 1410	2650 2450 1110	[235]
Экспериментальные данные	3756 — 1595	3720 — 1380	2775 — 1185	[236]
То же	3702 3611 —	3659 2689 —	2748 2640 —	[237]
<i>В жидком состоянии</i>				
Экспериментальные данные	3300 — 1610	— 2530 1480	2500 — 1220	[235]
<i>Спектры отражения жидкости</i>				
Экспериментальные данные	3150 — 1570	3150 2400 1380	2400 — 1100	[238]

Для сил между О и Н или О и D расчет дает $7,55 \cdot 10^5$ *дин/см*, а для силы, препятствующей деформации угла H \ddot{O} N или D \ddot{O} D, — значение, близкое к $1,38 \cdot 10^5$ *дин/см* (если значение угла принято близким к 105°). Это последнее значение известно, кстати, с небольшой точностью. Влияние его на расчет сил связи и колебательных частот невелико. Определение главных моментов инерции приводит к более надежным результатам и несколько меньшим углам (см. стр. 441).

Аналогичный, но значительно более простой, с точки зрения интерпретации, случай имеет место у молекул H₂Se и D₂Se [239]. Деполяризация линий комбинационного рассеяния еще лучше, нежели тонкая структура (состоящая из очень тесно расположенных линий), дает следующую интерпретацию (табл. 41):

Таблица 41

Молекула	Частоты, см^{-1}			Моменты инерции, $\text{г} \cdot \text{см}^2$	
	ν_1	ν_3	ν_2	A	C
H ₂ Se	2260	1074	2350	$7,3 \cdot 10^{-40}$	$3,6 \cdot 10^{-40}$
HDSe	1691	905	2352	—	—
D ₂ Se	1630	745	1696	$14,6 \cdot 10^{-40}$	$7,3 \cdot 10^{-40}$

Если принять для сил связи: $f = 3,12 \cdot 10^5$ и $2d = 3,17 \cdot 10^4$ дин/см (не изменяющиеся при замещении Н на D), и считать, что угол близок к 90° , то для основных колебаний можно вычислить значения частот, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными. Для межатомных расстояний $\text{Se}-\text{H}$ и $\text{H}-\text{H}$ получаются соответственно значения 1,6 и 2,3 Å (рис. 336).

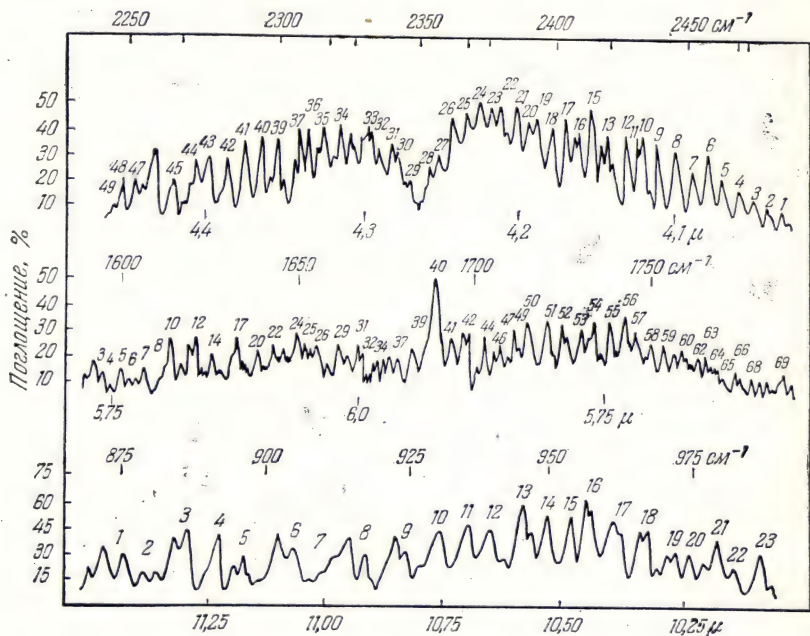


Рис. 336. Основные полосы поглощения HDS [239].

Аналогичные исследования были произведены для H_2S , HDS и D_2S . Здесь изучение деполаризации комбинационных линий также позволит установить, какая из двух наиболее высоких частот соответствует симметричному, а какая — антисимметричному валентному колебанию.

У более сложных молекул в первом приближении можно предположить, что некоторые группы сохраняют свой индивидуальный характер. Таковы группы NO_2 , NH_2 и CH_2 , а также до некоторой степени группа CH_3 . Например, группы CH_2 часто дают два валентных колебания около 2900 см^{-1} и одно деформационное колебание около 1450 см^{-1} . Наибольшая из первых двух частот соответствует деполаризованной комбинационной линии. Отсюда следует, что она связана с антисимметричным колебанием. Аналогичные данные получаются для двух валентных колебаний группы

NH_2 около 3300 см^{-1} , наивысшая из которых дает деполяризованную комбинационную линию, что свидетельствует о наличии антисимметричного колебания. У CH_2 и NH_2 находят соответственно близкие значения углов, именно угол правильного тетраэдра ($109^\circ 28'$) и угол в 104° , причем силы связи f примерно равны $4,55 \cdot 10^5$ и $6,10 \cdot 10^5$ *дин/см*, а $2d$ равно $1,09 \cdot 10^5$ и $0,67(?) \cdot 10^5$ *дин/см*. Иное отнесение частот привело бы к иным результатам (см. другой пример для SO_2).

Глубокое исследование спектров поглощения и спектров комбинационного рассеяния группы NO_2 было произведено Матье и Массиньоном. Хотя до того симметричное и антисимметричное валентные колебания ν_1 и ν_2 (см. рис. 316) правильно относили по наличию или отсутствию поляризации соответствующих линий комбинационного рассеяния к частотам около 1350 и 1550 см^{-1} , однако при этом предполагали, что деформационная частота ν_3 очень низка, в то время как значение ее, вероятно, лежит недалеко от $850\text{—}900\text{ см}^{-1}$ (с такой интерпретацией согласны, кстати, не все авторы). В этих условиях угол при вершине, который согласно старой интерпретации представлялся равным 104° , по данным этих расчетов оказывается равным примерно 130° , что соответствует результатам определений по методу электронной дифракции.

Отдельно следует упомянуть о группе CH_3 . Ось симметрии третьего порядка этой группы может быть или не быть осью симметрии связанного с ней остатка молекулы. В первом случае можно предвидеть две инфракрасные полосы поглощения около 3000 см^{-1} , из которых одна соответствует симметричному валентному колебанию, а другая — дважды вырожденному валентному колебанию (эти линии можно отличить друг от друга по соответствующим линиям комбинационного рассеяния, первая из которых поляризована, а вторая — деполяризована). Во втором случае должны иметь место три простых валентных колебания, которые дадут инфракрасные полосы поглощения и которым будут соответствовать две поляризованные линии комбинационного рассеяния и одна деполяризованная. Этот же вывод сохраняет силу и для деформационных колебаний с частотами, обычно лежащими между 1250 и 1450 см^{-1} .

Для ацетона рассмотрим Y-образную модель (см. рис. 319) и предположим, что массы группы CH_3 можно рассматривать как точечные массы. Мы только что видели, что в группе CH_3 имеются вполне определенные колебания, так что такое предположение в первом приближении вполне оправдано. Модель с четырьмя колеблющимися массами, к рассмотрению которой мы приходим, совершает, таким образом, шесть различных колебаний, активных относительно комбинационного рассеяния и поглощения в инфракрасной области. Три колебания дают деполяризованные линии комбинационного рассеяния, а три другие — поляризованные

линии. Таким образом, можно произвести выбор между типами колебаний $\omega_1, \omega_2, \omega_3$, с одной стороны, и типами колебаний ω_4, ω_5 и ω_6 , с другой стороны. Колебание ω_2 , характеризующее связь $C=O$, имеет, как мы уже указывали, частоту, близкую к 1730 см^{-1} . Могут оставаться сомнения по поводу интерпретации частот ω_1 и ω_4 , представляющих собой два колебания цепи $C-C-C$. Из них симметричное колебание ω_1 должно соответствовать поляризованной линии комбинационного рассеяния, следовательно, это — частота $\sim 800 \text{ см}^{-1}$. Другое колебание ω_4 , будучи антисимметричным, соответствует деполяризованной линии комбинационного рассеяния с частотой $\sim 1224 \text{ см}^{-1}$. Можно совершенно однозначно отличить ω_1 от ω_3 , или ω_4 от ω_5 , так как в каждой из этих групп частота второго (деформационного) колебания должна быть значительно ниже частоты первого (валентного) колебания. В действительности частота ω_3 в инфракрасных спектрах поглощения еще не наблюдалась. Спектр комбинационного рассеяния дает для нее значение около 490 см^{-1} . Колебание ω_5 приводит к деполяризованной линии комбинационного рассеяния и к инфракрасной полосе около 525 или 547 см^{-1} . Остается неуверенность в интерпретации колебания ω_6 , частота которого, вероятно, должна быть ниже 500 см^{-1} .

Реальная модель молекулы ацетона с учетом атомов водорода совершает 24 различных колебания, из них 6 — колебания приведенной модели, 12 — внутренние колебания обеих групп CH_3 , а 6 — групповые колебания. К последним относятся деформационные плоские или пространственные смещения радикалов CH_3 , частоты которых оказываются лежащими в той же области, что и колебания углеродной цепи. Поэтому в течение длительного времени колебание ω_4 ошибочно относили к близкой частоте 1070 см^{-1} , которая на самом деле, вероятно, соответствует пространственному колебанию группы CH_3 .

По ходу изложения мы встретимся еще с рядом примеров, когда при отсутствии у инфракрасных полос тонкой структуры знание поляризационных характеристик линий комбинационного рассеяния позволяет сделать выбор между различными одинаково вероятными отнесениями наблюдаемых частот к определенным видам колебаний.

ПРИМЕНЕНИЕ ДЕЙТЕРОПРОИЗВОДНЫХ

Важный обзор материалов по этому методу был опубликован Гальверсоном [240]. Мы позаимствуем из этой статьи ряд сведений.

При замещении в молекуле одного или нескольких атомов водорода дейтерием свойства, обусловленные главным образом электронной структурой, как то: силовые константы, электронные уровни, межатомные расстояния, остаются неизменными,

частоты же колебаний, моменты инерции и, как правило, все величины, в отношении которых масса играет существенную роль, изменяются. Такое изменение в случае дейтерия представляется значительно более существенным, чем для других изотопов, поскольку, по сравнению с водородом масса осциллятора удваивается, в других же случаях она модифицируется лишь в незначительной степени.

Мы уже убедились в том, какую помощь могут оказать инфракрасные спектры при исследовании химического строения соединений дейтерия (см. стр. 321). Теперь покажем, как соединения дейтерия используются для интерпретации инфракрасных спектров полуэмпирическим или расчетным путем.

а) Не входя ни в какие теоретические соображения, *простое сравнение спектров водородных соединений со спектрами соединений дейтерия позволяет различить среди колебаний молекулы те, в которых атомы водорода (или дейтерия) принимают активное участие, и, наоборот, те, которые связаны с колебаниями тяжелых атомов.*

Частота первых будет уменьшаться при замене H на D в первом приближении в $\sqrt{2}$ раз. Частота последних подвергнется, напротив, значительно меньшему изменению. Приведем несколько примеров.

Из приведенных на стр. 323 данных о полосах, взаимно соответствующих друг другу в спектрах CH_3Cl и CD_3Cl , совершенно ясно, что сильное смещение первого и четвертого максимумов при переходе от легкого производного к тяжелому указывает на то, что здесь мы имеем дело с валентным колебанием C — H или C — D. Вторая и пятая графы относятся к деформационному колебанию тех же связей с более слабым изменением волновых чисел; последнее еще менее значительно в третьей графе; где речь идет о колебании, связанном главным образом с атомом хлора. Шестая графа указывает на наличие колебания смешанного вида, в котором одновременно участвуют атомы водорода или дейтерия, с одной стороны, и атом хлора, с другой стороны. Такая же интерпретация применима к CH_3Br и CD_3Br .

Другой яркий пример относится к CHCl_3 и CDCl_3 . Здесь следует ожидать только одного валентного колебания C — H или C — D (соответственно при 3019 и 2253 см^{-1}), одного колебания, относящегося к деформации связи C — H или C — D, в котором атомы хлора принимают более или менее активное участие (соответственно 1218 и 909 см^{-1}), и четырех колебаний, относящихся к валентным колебаниям или деформациям группы CCl_3 , которые остаются практически неизменными при замещении H на D.

Насыщенные алифатические углеводороды имеют около 715 см^{-1} очень интенсивную полосу, которую вследствие ее положения склонны были отнести к колебаниям углеродной цепи. Шепард

и Сюзерленд показали (1947 г.); что при переходе от углеводорода C_nH_{2n+2} к соединению C_nD_{2n+2} эта полоса слабеет и смещается до 522 см^{-1} . Отсюда, конечно, следует, что в этом колебании основную роль играют атомы водорода.

У ароматических углеводородов, например у бензола, некоторые колебания ядра (C — C) могут происходить с более высокими частотами, нежели колебания C — H. Для различения их достаточно вспомнить, что замена H на D относительно мало изменяет первые колебания. Например, очень интенсивная полоса с частотой 671 см^{-1} у C_6H_6 смещается до $496,5\text{ см}^{-1}$ у C_6D_6 . В данном случае речь идет о колебании, в котором плоскости атомов водорода и углерода колеблются друг по отношению к другу, как одно целое. Полоса C_6H_6 с частотой 1037 см^{-1} смещается примерно до 813 см^{-1} при переходе к C_6D_6 . Такое изменение совместимо с колебанием, в котором принимает участие ядро при деформации связей C — H (или C — D). Однако при сопоставлении волновых чисел 3080 см^{-1} (для C_6H_6) и 2294 см^{-1} (для C_6D_6) мы видим, что имеем дело с валентным колебанием C — H (или C — D).

Как правило, замещение водорода дейтерием позволяет отличить частоты, соответствующие колебаниям ядра, от частот, в которых первостепенную роль играет водород (в случае одноядерных или многоядерных цикланов, гетероциклических производных и т. д.).

б) Мы неоднократно обращали внимание читателя на интерес, который представляют с точки зрения интерпретации спектров *соображения симметрии*. В зависимости от условий изотопная молекула может либо сохранить прежнюю симметрию (как, например, NH_3 или ND_3), либо изменить таковую при изменении одних лишь масс, но не системы сил связи (NH_2D , NHD_2 по сравнению с NH_3 и ND_3). В последнем случае каждое вырожденное колебание обычно дает два невырожденных колебания.

Замещение водорода дейтерием позволяет также решить, имеется ли взаимодействие между двумя колебаниями, относящимися к одному и тому же типу симметрии. Действительно, замена H на D приводит к прекращению роста интенсивности основной частоты или некоторых обертонов. Равным образом, если колебания различных типов достаточно близки друг к другу и в спектре наблюдается лишь одна частота, то переход к дейтерированному соединению обычно влияет в разной степени на каждое из этих колебаний, что позволяет снимать случайные вырождения.

в) К указанным полуэмпирическим данным можно также прийти расчетным путем и дополнить их другими данными. Рассмотрим сначала нормальные колебания ω для исходного соединения и колебания ω' для дейтерированного соединения. Если в системе материальных точек, совершающих гармонические

колебания, массы одной или нескольких компонент увеличиваются без изменения потенциальных сил, то для двух соответствующих колебаний всегда $\omega'_r \leq \omega_r$. Это правило, кстати, применимо только к случаям, когда сохраняется симметрия, или (в противном случае) к элементам симметрии, сохраняющимся при замещении водорода дейтерием. Например, оно будет действительно для CH_4 и CD_4 . Если же рассмотреть молекулы CH_3D и CD_3H , то, несмотря на наличие у обеих молекул симметрии C_{3v} , обе они сохраняют лишь общую плоскость симметрии (симметрию C_s). В таком случае нужно будет решить типы симметрии обоих этих соединений относительно типов симметрии C_s . Как это имеет место в аналогичных случаях, операцию эту легко осуществить, поскольку речь идет о простых колебаниях, но в случае вырожденных колебаний возникают некоторые трудности.

Константы ангармоничности x'_{ik} замещенной молекулы связаны с константами исходной молекулы зависимостью

$$x'_{ik} = x_{ik} \cdot \frac{\omega'_i \omega'_k}{\omega_i \omega_k}.$$

Согласно предыдущему получаем

$$|x'_{ik}| \leq |x_{ik}|.$$

Мы уже видели, что для обеспечения лучшего совпадения между вычисленными и экспериментальными частотами колебаний системы атомов необходимо наряду с гипотезой валентных сил ввести, например, коэффициенты взаимодействия. Однако при попытке определить эти коэффициенты по экспериментальным данным (наблюдаемым частотам) выясняется, что число неизвестных превышает число уравнений. При рассмотрении дейтерозамещенных производных, если при этом симметрия молекулы остается неизменной, уравнения движения частиц сохраняют ту же форму с теми же силовыми константами. Изменяются лишь массы и, как мы видели, частоты колебаний. Число уравнений, которыми мы располагаем для определения констант, в таком случае удваивается, благодаря чему часто удается произвести точное их вычисление. Такое положение имеет место, например, при исследовании трехатомных нелинейных молекул типа H_2O , H_2S , H_2Se и т. д., для которых, как мы указали, необходимо рассматривать две силовые константы f_1 и f_2 , два коэффициента взаимодействия f_{12} и g_c , а также угол θ (в случае несимметричной молекулы пришлось бы еще ввести длины l_1 и l_2).

Если ограничиться выражением потенциальной энергии с меньшим числом констант, то рассмотрение изотопных молекул даст достаточно зависимостей для полного или частичного исключения констант и получения одного или нескольких уравнений, связывающих только частоты колебаний легкой и тяжелой молекул.

г) Очень удобным является *правило произведения*, открытое независимо друг от друга Теллером и Редлихом. Это правило дает выражение для ряда нормальных частот ω (которые, как уже указывалось, можно более или менее легко вывести из наблюдаемых частот ω), *относящихся к типам колебаний с одинаковыми элементами симметрии*. Здесь предполагается, как уже указывалось выше, что потенциальные константы не изменяются при замещении одного или нескольких атомов его изотопами. Общая формула имеет вид

$$\prod_j \frac{\omega_j}{\omega'_j} = \left[\left(\frac{m'}{m} \right)^n \left(\frac{M}{M'} \right)^t \left(\frac{I_x}{I'_x} \right)^{s_x} \left(\frac{I_y}{I'_y} \right)^{s_y} \left(\frac{I_z}{I'_z} \right)^{s_z} \right]^{1/2},$$

Буквы со штрихами относятся к изотопнозамещенной молекуле; j распространяется на все нормальные колебания данного типа симметрии; m' , m , M' , M — соответственно массы изотопов и молекулы до и после замещения; t — число переносов для рассматриваемого типа колебания; I_x , I_y , I_z — моменты инерции вокруг главных осей; s_x , s_y , s_z принимают значения 1 или 0 в зависимости от того, имеет ли место вращение вокруг оси x , y или z ; n — число степеней свободы, сообщаемых данному типу симметрии рядом замещенных точек.

Для удобства целесообразно обозначить через τ_c величину, вычисленную из правой части уравнения без учета частот, а через τ_0 — произведение, представленное в левой части, но с использованием экспериментальных значений частот вместо нормальных частот, установление которых, вообще говоря, затруднительно.

Правило произведения можно придать также приближенную форму, рассматривая, с одной стороны, высокие частоты (свыше 2800 см^{-1}), соответствующие индексу j , и низкие частоты (ниже 2000 см^{-1}), обозначенные индексом k . Тогда при переходе от исходной молекулы к изотопнозамещенной можно с незначительной погрешностью разбить правило произведения на два уравнения, причем n будет представлять собой число валентных колебаний водорода, а $(n+1)$ — число степеней свободы, соответствующих совокупности рассматриваемых точек

$$\prod_k \frac{\omega_k}{\omega'_k} = \left[2^l \left(\frac{M}{M'} \right)^t \prod_i \left(\frac{I_i}{I'_i} \right) \right]^{1/2}$$

$$\prod_j \frac{\omega_j}{\omega'_j} = 2^{n/2}.$$

Абсолютно необходимо, чтобы рассматриваемые колебания принадлежали к одному и тому же типу симметрии. В случае замещения всех атомов водорода дейтерием правило произведения раздельно применяется ко всем классам колебаний. При частичном замещении следует рассматривать только колебания, в которых

сохраняется по крайней мере один элемент симметрии. Первый случай будет иметь место у молекул C_2H_2 и C_2D_2 (симметрия $D_{\infty h}$). При переходе к C_2HD ось симметрии бесконечного порядка сохраняется как ось бесконечного порядка $C_{\infty v}$ (центр при этом исчезнет). Впрочем, $C_{\infty v}$ представляет собой случайно симметрию, свойственную молекуле C_2HD .

Приведем теперь несколько общих пояснений правила произведения и рассмотрим численные примеры.

1) Если для данного типа симметрии как нормальной, так и замещенной молекулы известны все частоты, за исключением одной, то правило произведения дает уравнение, позволяющее определить отсутствующую величину. Это обстоятельство очень ценно для вычисления частот, неактивных как относительно поглощения, так и относительно комбинационного рассеяния, или же низких частот, активных только относительно поглощения, которые невозможно непосредственно измерить и которые чрезвычайно полезны с точки зрения их практического использования в термодинамических функциях.

2) При наличии нескольких возможных структур с разными (как правило) элементами симметрии в каждой из гипотез можно вычислить оба члена предыдущего уравнения и выяснить, в каком случае получается наилучшее совпадение. Если структура не вызывает сомнений, а остается лишь некоторая неясность по поводу отнесения численных данных к различным колебаниям, то правило произведения служит отличным критерием для выбора среди нескольких возможных группировок частот в соответствии с различными классами симметрии этих колебаний.

3) Представляется, что, поскольку моменты инерции входят в формулу, представляющую правило произведения, это может послужить средством для их определения в тех случаях, когда известны все остальные величины.

В действительности, однако, обычно довольствуются приближенными значениями этих величин, а при этом точность, которую получают при вычислении моментов, оказывается уже очень малой.

4) Одна из трудностей, встречающихся при применении правила произведения, обусловлена введением нормальных частот, в большей или меньшей степени отличающихся от измеренных частот, вследствие ангармоничности, постоянные которой остаются неизвестными. Если, однако, правило произведения не помогает вычислению частот колебаний и определению силовых констант, то оно облегчает вычисление постоянных ангармоничности. Знание этих постоянных, как известно, необходимо для предвычисления гармонических и комбинационных частот. Для нормальной молекулы и основного колебания имеем

$$\omega_i = \nu_i (1 + a_i),$$

а для изотопической молекулы предполагают, что можно считать

$$\omega'_i = \nu'_i \left(1 + \alpha \frac{\omega'_i}{\omega_i} \right) \cong \nu'_i \left(1 + \alpha_i \frac{\nu'_i}{\nu_i} \right).$$

Эти зависимости присоединяют к тем, которые характеризуют исследуемую молекулу. Они были применены, в частности, Деннисоном к молекулам (NH_3 и ND_3), (H_2O и D_2O), (CH_4 и CD_4).

5) Рассмотрим в качестве примера применения правила произведения дейтеропроизводные метана. Этот случай особо сложен ввиду наличия вырожденных колебаний. Здесь следует начать с составления таблиц, в которые вносят не только элементы симметрии и соответствующие им колебания, но также движения вращения и переноса, которые играют упомянутую выше роль. Приведем лишь одну из полных таблиц (табл. 42).

Таблица 42

Элементы симметрии CH_3D и CHD_3 (симметрия C_{3v})

Класс колебания	Симметрия по отношению к		Число колебаний дейтерия		Степени свободы	Правила отбора	
	C_3	σ_2	CH_3D	CHD_3		комбин. рассеяние	инфракрасн.
A_1	s	as	1	2	$3+T_{ }$	акт.	акт.
A_2	s	as	0	1	$R_{ }$	неакт.	неакт.
E	вырожд.	—	1	3	$3+R_{\perp}T_{\perp}$	акт.	акт.

Со своей стороны CH_4 и CD_4 соответствуют тетраэдрической симметрии типа T_d , причем участие атома дейтерия сказывается на одном колебании класса A_1 , одном дважды вырожденном колебании класса E , одном трижды вырожденном вращении класса F_1 и в классе F_2 (также трижды вырожденном) на двух колебаниях и одном переносе. В отношении CH_2D_2 влияние дейтерия проявляется в четырех колебаниях класса A_1 с одним переносом T_z , одном колебании и одном вращении класса A_2 , в двух колебаниях и одном переносе T_y и одном вращении R_x класса B_1 , в двух колебаниях, одном переносе T_x и одном вращении R_y класса B_2 .

В табл. 43 содержится сводка данных, полученных по правилу произведения. Указанные симметрии T_d , C_{3v} являются общими для рассматриваемых пар молекул; σ_{yz} и σ_{xz} представляют собой плоскости, общие для других пар. Были указаны также классы колебаний, играющие роль в каждом случае. Когда обе молекулы, тяжелая и легкая, обладают одинаковыми элементами симметрии,

то трудностей не встречается. В противном случае во избежание ошибок следует проявить некоторую осторожность. Как указывалось выше, τ_0 представляет собой экспериментально найденное отношение, а τ_c — вычисленное отношение.

Таблица 43

T_d	$\text{CH}_4 : \text{CD}_4$		C_{3v}	$\text{CH}_4 : \text{CH}_3\text{D}$		C_{3v}	$\text{CHD}_3 : \text{CD}_4$	
	τ_c	τ_0		τ_c	τ_0		τ_c	τ_0
A_1	1,41	1,40	$\frac{A_1 F_2}{A_1}$	1,37	1,34	$\frac{A_1}{A_1 F_2}$	1,38	1,37
E	1,41	1,45	$\frac{E F_1 F_2}{E}$	1,18	1,14	$\frac{E}{E F_1 F_2}$	1,25	1,25
F_2	1,79	1,75						
C_{v3}	$\text{CH}_3\text{D} : \text{CHD}_3$		σ_{yz}	$\text{CH}_3\text{D} : \text{CHD}_3$		σ_{xz}	$\text{CH}_2\text{D}_2 : \text{CHD}_3$	
	τ_c	τ_0		τ_c	τ_0		τ_c	τ_0
A_1	1,34	1,33	$\frac{A_1 E}{A_1 B_1}$	1,67	1,67	$\frac{A_1 B_2}{A_1 E}$	1,68	1,62
E	1,75	1,78	$\frac{A_2 E}{A_2 B_2}$	1,18	1,22	$\frac{A_2 B_1}{A_2 E}$	1,25	1,24

При составлении табл. 43 были приняты следующие значения моментов инерции:

$$\text{CH}_4: I = 5,328 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2; \text{CH}_3\text{D}: I_1 = 7,215 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2;$$

$$\text{CD}_4: I = 10,57 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2.$$

Как правило, $\tau_c > \tau_0$. Тем не менее, в произведениях, в которые входят колебания типа E молекул CH_4 и CD_4 (соответственно около 1499 и 1036 см^{-1}), получают $\tau_c < \tau_0$. Такой относительно редкий результат обусловлен тем, что постоянная ангармоничности этого колебания имеет знак, противоположный обычному. Отсюда следует, что обертоны и, в частности, 2-й обертон имеют волновые числа, превышающие произведение из волнового числа основного колебания на порядок обертона. Например, волновое число колебания $2\nu_2$ выше, чем $2 \times \nu_2$. Мы видим, что правило произведения отражает особенности колебаний.

д) Спектры изотопических молекул дают согласно *правилу отношения*, сформулированному Нетером, зависимость между частотой ν_n одного и того же колебания для различных изото-

пических молекул. Эта зависимость для галлоидных производных метана записывается следующим образом:

$$\frac{\nu_n(\text{CD}_3\text{Y})}{\nu_n(\text{CH}_3\text{Y})} = \frac{\nu_n(\text{CD}_3\text{X})}{\nu_n(\text{CH}_3\text{X})}.$$

При некоторых колебаниях отдельные группы атомов движутся в первом приближении как одно целое. При замене всех или части атомов водорода дейтерием масса изменяется лишь в незначительной степени (что называют «малым изотопическим эффектом»). Этот эффект не обязательно касается всех элементов симметрии молекулы. Поэтому, как уже указывалось, следует рассматривать лишь колебания, соответствующие одним и тем же элементам симметрии. Если в выражение кинетической энергии в качестве возмущения ввести изменение массы, то можно рассчитать зависимости типа

$$\frac{\Delta\omega_k^0}{\omega_k^0} = -\frac{1}{2} \sum \sigma_i \eta_i^k,$$

где ω_k^0 и $\Delta\omega_k^0$ представляют нормальную частоту k -го колебания для легкой молекулы и ее изменение при переходе к тяжелой молекуле; $\tau_i = \Delta m_i / m_i$ — доля, на которую изменилась масса i -го атома; η_i^k — доля в общей кинетической энергии k -го нормального колебания i -го атома.

Для величин η_i^k существует несколько упрощенных правил суммирования, например

$$\sum_{i=1}^N \eta_i^k = 1$$

(здесь N — общее количество атомов). Если взять различные виды k -х колебаний i -го (данного) атома, число которых равно $3N$, то мы найдем

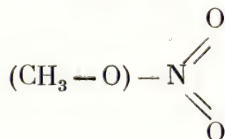
$$\sum_{k=1}^{3N} \eta_i^k = 3.$$

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ТИПОВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛЕБАНИЙ «МЕТОДОМ СРАВНЕНИЯ»

В случае относительно сложных соединений автор не рекомендует приступать к непосредственному решению общей задачи, заключающейся в исследовании всей совокупности колебаний данной молекулы; следует разложить структуру на части или элементы, которые в первом приближении будут рассматриваться как точечные. Такая операция производится точнее, чем можно было предполагать, в отношении таких групп, как CH_3 , CH_2 , NH_2 , NO_2 , $\text{C}=\text{O}$ и т. д., частоты колебаний которых

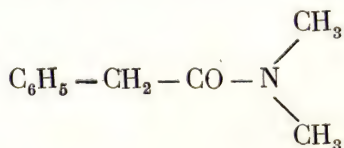
относительно мало зависят от элементов молекулы, находящихся за их пределами. В противоположность внутренним колебаниям этих групп, колебания различных частей молекул друг по отношению к другу называют «внешними», или «групповыми». Отнесение этих колебаний к наблюдаемым частотам осуществить значительно труднее, чем это делается для внутренних колебаний отдельных групп, так как их частоты могут изменяться в очень широких пределах даже в случае колебаний родственного типа. Несмотря на это, сложные молекулы обычно удается привести к более простому типу с хорошо изученными колебаниями, классификация частот которых не вызывает сомнений. Такое разложение может быть проведено различными способами, каждый из которых подлежит рассмотрению. Нужно лишь остерегаться многократного введения в рассматриваемые простые конфигурации одних и тех же типов колебаний молекулы, объясняя этим появление нескольких различных частот.

Этот метод был применен автором ко многим случаям, некоторые из которых будут рассмотрены ниже. В работе, проведенной автором совместно с Матье, метилнитрат $\text{CH}_3-\text{O}-\text{NO}_2$ последовательно рассматривался как частный случай производных метана типа CH_3-X . При этом группу $\text{O}-\text{NO}_2$ считали точечной, в результате чего метилнитрат располагался между метилхлоридом и метилбромидом. Далее, метилнитрат сопоставляли с трехатомными нелинейными молекулами $(\text{CH}_3)-\text{O}-(\text{NO}_2)$ или, рассматривая группу (CH_3-O) как точечную массу, сопоставляли его с Y-образными молекулами типа

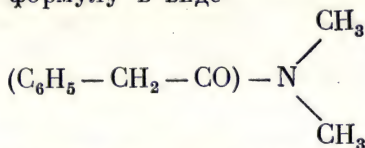


(все выводы остаются действительными, если сделать предположение об отсутствии резонанса между колебаниями обоих атомов кислорода относительно азота). Валентное колебание $(\text{CH}_3) \rightleftharpoons \text{X}$ обнаруживается и в обеих других моделях, причем само собой разумеется, что его не следует учитывать дважды.

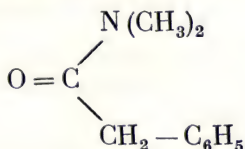
Другим соединением, которое исследовали автор и Р. Фреймани, является N, N'-диметилфенилацетамид



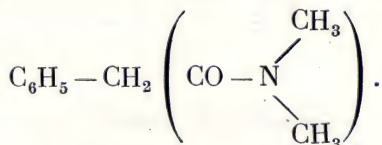
Его можно сравнить с соединениями изопропильного типа, если записать его формулу в виде



или с другим соединением изопропильного типа



или, наконец, с монозамещенными бензиловыми производными



Следует лишь отметить, что при отнесении замещенной амидной функции к производным типа $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{X}$ эта функция не обязательно будет иметь «спектроскопический вес», равный сумме атомных весов своих составляющих. Опыт показывает, что это соединение близко к толуолу, т. е. что амидная функция будет в данном случае играть роль, аналогичную группировке CH_3 .

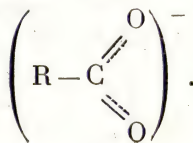
В более общем виде можно отметить, что полосы, соответствующие связям $\text{X}-\text{X}$ между относительно легкими атомами, вроде C , N , O и т. д., лежат в пределах $800 - 1200 \text{ см}^{-1}$. Для «двойных связей» $\text{X}=\text{X}$ частоты возрастают до $1470 - 1875 \text{ см}^{-1}$, а для тройных $\text{X}\equiv\text{X}$ — до $2100 - 2600 \text{ см}^{-1}$. Ранее уже было показано, что силы связей $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ в первом приближении изменяются от 1 до 3. Известно также по данным рентгеновского анализа, что расстояния $\text{X}-\text{X}$, $\text{X}=\text{X}$ и $\text{X}\equiv\text{X}$ соответственно лежат в пределах $1,35 - 1,54 \text{ \AA}$; $1,2 - 1,4 \text{ \AA}$; $1,1 - 1,3 \text{ \AA}$.

Наоборот, из данных спектроскопических исследований в инфракрасной области спектра можно получить сведения о характере межатомных связей, а следовательно, и о межатомных расстояниях. Например, очень интенсивная полоса 2270 см^{-1} в спектре углекислого газа свидетельствует о наличии в молекулах этого вещества тройной связи $\text{O}\equiv\text{C}=\text{O}$. Если, следуя Паулингу, принять наличие резонанса между этой структурой и структурой с «двойными связями» $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, то отсутствие интенсивной полосы в области $1500 - 1800 \text{ см}^{-1}$ говорит о значительном преобладании структуры $\text{O}\equiv\text{C}=\text{O}$.

Мы увидим также, что отсутствие максимума при 1730 см^{-1} в спектрах солей металлов органических кислот исключает возможность существования «двойной связи» $\text{C}=\text{O}$. Вместо этого максимума находят две полосы около 1350 и 1650 см^{-1} , которые относят к двум валентным колебаниям, симметричному и

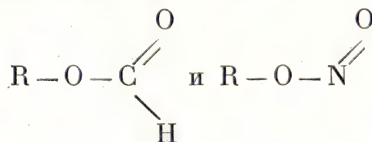
антисимметричному, трехатомной нелинейной группы $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$. Это

дает основания считать, что между валентными связями атома углерода с двумя атомами кислорода существует резонанс. Этот вывод может быть записан в виде



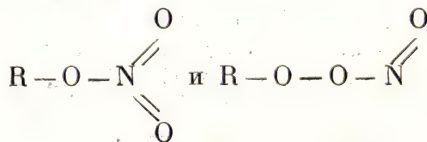
В таком случае ионизованная карбоксильная группа должна быть близка по своей структуре к нитрогруппе, и в действительности спектры солей металлов представляются весьма сходными по количеству, интенсивности и положению максимумов спектрами нитросоединений. Это обстоятельство подтверждает указанную выше структуру ионизованной карбоксильной группы.

Сопоставление спектров сложных эфиров муравьиной и азотистой кислот приводит (в обоих случаях) к полосам $5,8-6\text{ м}$ и $8,60\text{ м}$, подтверждающим обе структуры

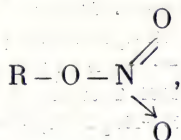


с двойной связью $\text{C}=\text{O}$ и $\text{N}=\text{O}$.

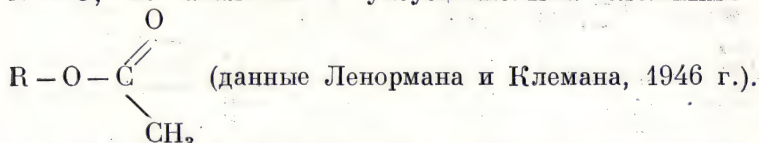
В сложных эфирах уксусной и азотной кислот наличие одной полосы около $5,8-6\text{ м}$ (с другой полосой при $7,8-8,0\text{ м}$) свидетельствует об отсутствии резонанса между двумя связанными с азотом атомами кислорода и о том, что следует также исключить перекисную форму. Формулы



таким образом отпадают и, следовательно, необходимо принять структурную формулу



вероятно, содержащую одну полуполярную связь, обозначаемую $\text{N} \rightarrow \text{O}$, по аналогии с уксуснокислыми сложными эфирами



Равным образом, отсутствие в спектрах дитионатов, тиосульфатов и т. д. полос с частотами выше 1200 см^{-1} свидетельствует о том, что эти вещества не содержат группы $\text{O}=\text{S}=\text{O}$.

Обратимся теперь к «методу сравнения», который дает отличные результаты с точки зрения исследования спектров. По этому методу выбирают модель молекулы, основные частоты которой известны или же могут быть определены. Далее, следят за смещением или разложением этих частот по мере изменения симметрии, вызванного различными заместителями в исходной модели.

С простейшим случаем мы встречаемся тогда, когда в качестве исходного и конечного пунктов служат две легко анализируемые модели. Таково, например, положение, когда исходят из CCl_4 и кончают CBr_4 , проходя через все промежуточные замещенные соединения CCl_3Br , CCl_2Br_2 , CClBr_3 (рис. 337)¹⁾.

У крайних членов этой последовательности наблюдается всего четыре различных основных частоты, из которых одна простая и одна дважды вырожденная активны только относительно рассеяния, а две трижды вырожденные дают линии комбинационного рассеяния и полосы в инфракрасном спектре поглощения (см. рис. 325). С этой моделью молекулы мы уже встречались при рассмотрении производных XH_4 и SO_4 . Вторая и предпоследняя из этих молекул имеют лишь ось симметрии третьего порядка (C_3), причем все шесть типов колебаний (см. рис. 317) активны относительно поглощения и комбинационного рассеяния. То же справедливо относительно восьми из девяти колебаний молекулы CCl_2Br_2 , которая имеет лишь две плоскости симметрии и у которой нет никаких вырожденных колебаний.

¹⁾ На рис. 337 учтены данные, которые получили Дельволь и Франсуа [242]. Измерение деполаризации линий комбинационного рассеяния облегчило интерпретацию спектров, особенно в случае CCl_2Br_2 .

Оба колебания δ_{345} и ν_{234} должны иметь сильно отличающиеся частоты, поскольку первое соответствует деформации молекулы, а другое является валентным. Поэтому можно совершенно определенно принять для молекулы CCl_4 значение $\delta_{345} \approx 460 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{234} \approx 795 \text{ см}^{-1}$, а для CBr_4 — соответственно 182 и 667 см^{-1} . Колебания δ_{12} и ν_1 , наблюдающиеся только в спектрах комбинационного рассеяния, различаются, во-первых, тем, что частота первого из

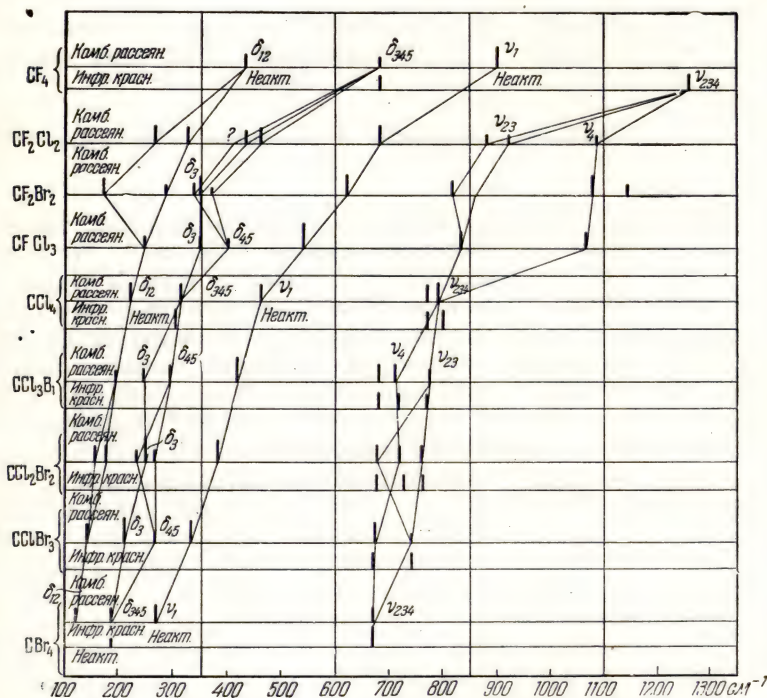


Рис. 337. Положения и интенсивности полос поглощения и линий комбинационного рассеяния при переходе от CF_4 к CCl_4 и CBr_4 . Составлено по данным разных авторов согласно таблице Леконта [241].

них значительно ниже, чем второго, а во-вторых, тем, что линия, соответствующая первому из них, деполяризована, а соответствующая второму — поляризована. Можно еще заметить, что, поскольку только колебание ν_1 является симметричным, оно должно соответствовать самой интенсивной линии спектра комбинационного рассеяния, а частота ее должна меняться в наибольшей степени при переходе от Cl к Br (эти выводы, кстати, полностью подтверждаются опытом). Колебание δ_{12} остается простым у CCl_3Br и CClBr_3 и расщепляется у CCl_2Br_2 . Таким образом, можно без

всякого сомнения отнести к этому виду колебания частоты, наблюдаемые у промежуточных соединений, в интервале от 217 до 123 см^{-1} CCl_4 и CBr_4 . (У соединений типа XY_2Z_2 колебание δ_2 оказывается неактивным относительно инфракрасного излучения.) В отношении колебания ν_1 , которое во всех случаях остается простым, наибольшая частота спектра комбинационного рассеяния легко может быть идентифицирована в области между частотами 459 и 265 см^{-1} , соответствующими крайним соединениям. Для трижды вырожденных колебаний положение несколько усложняется. У трихлор- и трибромметана имеются, с одной стороны, два колебания, δ_3 и δ_{45} , а с другой, — колебания ν_4 и ν_{23} , тогда как у дихлордибромметана имеются три отдельных колебания: δ_3 , δ_4 , δ_5 , ν_2 , ν_3 , ν_4 . Это количество частот соответствует результатам измерений в интервалах $300\text{—}182\text{ см}^{-1}$ и $795\text{—}667\text{ см}^{-1}$. Это позволяет легко проследить за общей схемой спектра. Если же желают уточнить интерпретацию линий и разграничить, например, δ_1 и δ_2 , δ_3 и δ_{45} или, наконец, ν_4 и ν_{23} , то необходимо определить степень деполаризации линий комбинационного рассеяния, поскольку линия, соответствующая одному из этих колебаний, поляризована, а другому — деполаризована. Равным образом, после снятия всех видов вырождений линии δ_3 и ν_4 представляются поляризованными, а δ_4 , δ_5 , ν_2 , ν_3 — деполаризованными. При отсутствии таких данных из частот, которые могут быть отнесены к колебаниям δ_3 и δ_{45} , та, которой соответствует наиболее интенсивная линия комбинационного рассеяния, будет соответствовать первому колебанию и т. д. На рис. 337 классификация продолжена вплоть до CF_4 и содержит несколько промежуточных соединений. Поскольку атомный вес фтора ниже, чем у хлора и брома, здесь наблюдается общее смещение в сторону более высоких частот. Фтористые соединения повторно исследовали с помощью этого же метода Дельволь и Франсуа. Следует отметить, что наложение частот, которое можно было бы отнести к двум различным последовательностям, встречается довольно редко.

Автор наряду с другими исследователями применил тот же метод к исследованию аналогичных соединений CNX_3 , CN_2X_2 и CN_3X (где X — галоид), причем последние изучались уже методом тонкой структуры инфракрасных полос (см. стр. 434).

Рассмотрим еще производные радикала этила $\text{C}_2\text{H}_5\text{—X}$, где X представляют собой NH_2 , OH , CN , Cl , SH , SeH , NO_2 , Br и I (рис. 338). Для упрощения интерпретации мы примем, что заместители, а также группы CN_2 и CN_3 представляют собой точечные массы. Благодаря этому исследование сводится к рассмотрению молекулярной модели с тремя колеблющимися массами (см. рис. 316), которая в первом приближении дает три основных колебания амина, спирта, углеводорода, нитрила, хлорида, меркаптана, селеномеркаптана, нитросоединений, бромиды и йодида.

Интерпретация не вызывает трудностей. Колебание ν_3 , соответствующее деформации, имеет частоты ниже других, а следовательно, к нему нужно отнести последовательность линий от 450 до 250 см^{-1} . Далее, мы находим симметричное валентное колебание ν_1 между 500 и 900 см^{-1} , а также антисимметричное валентное колебание ν_2 в интервале 950 и 1050 см^{-1} . Может возникнуть вопрос, почему делается только такая, а не обратная интерпретация? Деполяризация комбинационных линий не дает никаких указаний, так как оба колебания соответствуют (за исключением случая пропана) поляризованным линиям. Принятая интерпретация

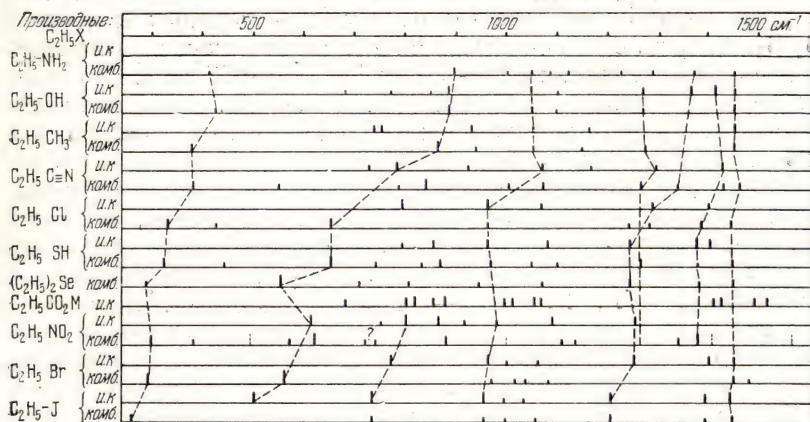


Рис. 338. Положения и интенсивности инфракрасных полос поглощения и линий комбинационного рассеяния соединений типа $\text{C}_2\text{H}_5\text{—X}$ [241].

оправдывается тем, что по аналогии с другими данными частота симметричного колебания ниже, чем антисимметричного, и должна в значительно большей степени зависеть от изменения массы заместителя. Можно отметить, что спектры нитроэтана и пропаноатов металлов содержат ряд частот, не появляющихся в спектрах других соединений. Это объясняется тем, что указанные дополнительные частоты представляют собой собственные колебания групп NO_2 или COO , легко отличимые, таким образом, от остальных.

Пользуясь упрощающей гипотезой, которая была нами введена, можно получить представление о силах, связывающих группы CH_3 и CH_2 с заместителем X. В табл. 44 мы приводим данные, заимствованные из монографии Кольрауша [225] (некоторые низкие частоты ν_3 были определены только в спектре комбинационного рассеяния). Силы f относятся к валентным связям либо между (CH_3) и (CH_2) , либо между (CH_2) и X, а сила $2d$ — к деформации угла α нелинейной модели молекулы (см. рис. 316).

Таблица 44

	ν_3	ν_1	ν_2	$f \cdot 10^{-5}$, дин/см	$2d \cdot 10^{-5}$, дин/см	α , град.
$(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)-(\text{CH}_3)$	373	867	1053	3,84 3,84	0,67	116
$(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)-(\text{OH})$	{ вычисл. наблюд.	430 910	1020	3,6 4,1	1,04	110
		433 879	1049			
$(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)-\text{C}$	{ вычисл. наблюд.	335 660	980	3,9 2,2	0,88	110
		335 656	968			
$(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)-\text{Br}$	{ вычисл. наблюд.	285 570	970	3,8 1,6	0,88	110
		292 560	960			
$(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)-\text{J}$	{ вычисл. наблюд.	245 510	960	3,8 1,2	0,72	110
		262 500	651			

Тот же метод исследования позволяет в первом приближении интерпретировать колебания молекул, рассматриваемых как трехатомные симметрично-нелинейные структуры. В табл. 45 приводится ряд данных, также заимствованных у Кольрауша [225].

Таблица 45

	ν_3	ν_1	ν_2	$f \cdot 10^{-5}$, дин/см	$2d \cdot 10^{-5}$, дин/см	α , град.
$(\text{CH}_3)-\text{O}-(\text{CH}_3)$	416	922	1098	$4,53 \cdot 10^5$	$0,68 \cdot 10^5$	116
$(\text{CH}_3)-(\text{NH})-(\text{CH}_3)$	390	931	1078	4,24	0,64	114
$(\text{CH}_3)-\text{S}-(\text{CH}_3)$	283	691	741	3,05	0,46	104
$(\text{CH}_3)-\text{Se}-(\text{CH}_3)$	236	587	602	2,59	0,41	99
$\text{Cl}-(\text{CH}_2)-\text{Cl}$	285	700	736	2,61	1,09	108
$\text{Br}-(\text{CH}_2)-\text{Br}$	173	576	637	2,13	0,82	113
$\text{J}-(\text{CH}_2)-\text{J}$	119	487	573	1,76	0,55	114

В дальнейшем мы ознакомимся с другими примерами, относящимися к производным пропила, бутила и т. д.

Производные бензола ведут к значительно более сложным данным, поскольку число колебаний его ядра очень велико, а замещения приводят к активизации большинства колебаний, не проявлявшихся у самого бензола. Например, если у бензола насчитывается 20 различных (активных или неактивных) колебаний, то у его одно- или двузамещенных производных таких колебаний оказывается уже около 30. Мы не можем заниматься детальным отношением этих колебаний к определенным частотам спектра, но заметим, что если даже эти колебания разрешены относительно поглощения или комбинационного рассеяния, то не все они приводят к появлению полос или линий с измеримой интенсивностью. Это указывает на необходимость *одновременного* использования

обоих методов. Положение некоторых полос изменяется при изменении заместителя значительно заметнее, чем положение остальных полос. Благодаря этому их легче отнести к определенному типу колебаний молекулы (рис. 339). Например, последовательность *III*, одновременно наблюдаемая в спектрах поглощения и в спектрах комбинационного рассеяния, относится к валентному

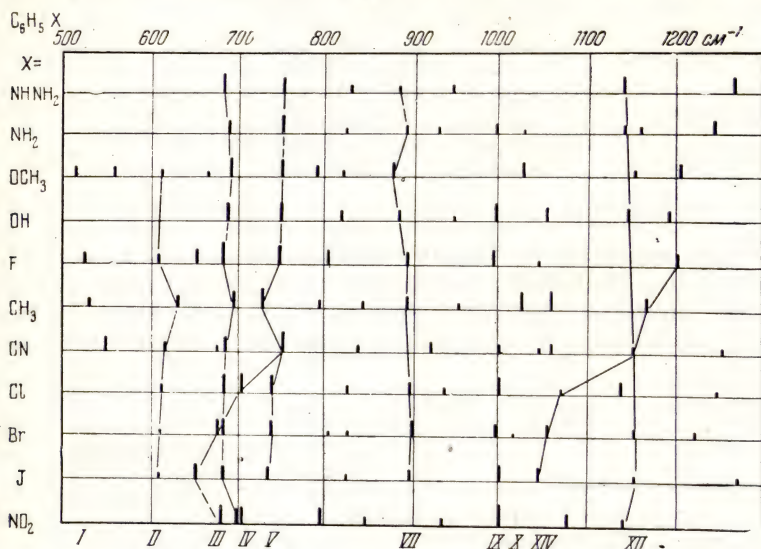
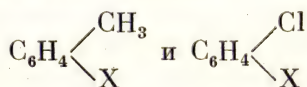


Рис. 339. Положения и интенсивности полос поглощения соединений типа C_6H_5-X [243].

колебанию, в котором бензольное ядро и его заместитель можно в первом приближении рассматривать в качестве точечных масс ($C_6H_5 \rightleftharpoons X$).

Двузамещенные производные бензола (рис. 340, [244]) дают основание для аналогичных замечаний. Для успешного применения метода здесь необходимо последовательно рассматривать в каждом из трех положений *орто*-, *мета*- и *пара*- данные, получающиеся при оставлении постоянным одного из заместителей и варьирования другого. Например, нужно рассмотреть последовательности соединений $(CH_3)-C_6H_4-X$, $(OH)-C_6H_4-X$, $Cl-C_6H_4-X$ и т. д. Спектр одного и того же соединения может войти в различные таблицы. Например, хлортолуолы (*орто*-, *мета*-, *пара*-) будут встречаться в последовательностях



в первый раз, когда $X=Cl$, и во второй раз, когда $X=CH_3$. Это дает возможность производить проверки. Само собой разумеется, что по мере увеличения числа заместителей возрастает и число таблиц. Особо важный, но и наиболее трудный случай встречается при рассмотрении симметричных двузамещенных пара-производных или симметричных трехзамещенных соединений 1, 3, 5, или четырехзамещенных симметричных соединений 1, 2, 4, 5, или симметричных шестизамещенных, у которых

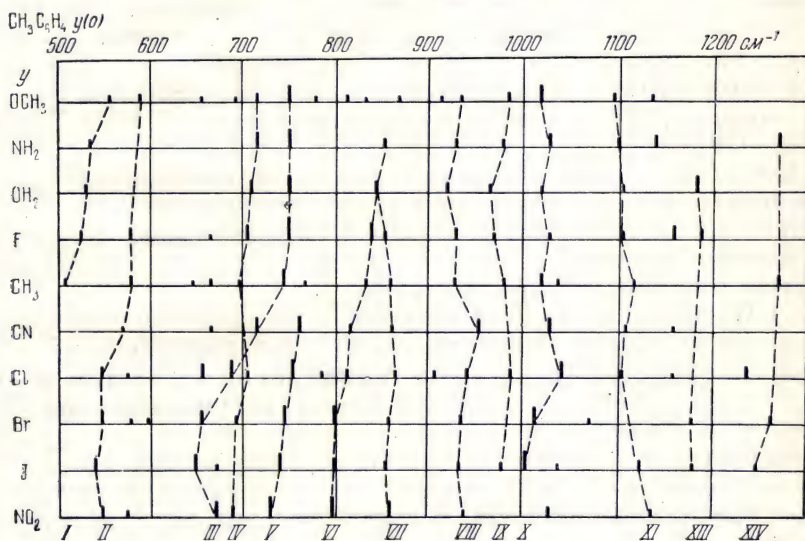
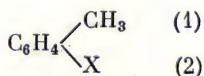


Рис. 340. Положения и интенсивности полос поглощения соединений типа



ождается частичное или полное чередование между спектрами комбинационного рассеяния и спектрами поглощения. Все это свидетельствует о невозможности получить представление о типах колебаний молекул без одновременного исследования обоих явлений.

Аналогичное положение будет иметь место во всех случаях, когда симметрия молекулы окажется достаточно высокой для такого же чередования (с учетом правил отбора). Сюда следует, например, отнести этилен и его четырехзамещенные производные, гексан и его шестизамещенные производные, а также большинство циклических соединений (циклопропан, циклобутан и т. д.).

**АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СПЕКТРОВ ПО «МЕТОДУ
ВОЗМУЩЕНИЙ» (МЕТОД ВАРИАЦИИ ЗАМЕСТИТЕЛЯ)**

В предыдущих разделах атомы или группы атомов рассматривались исключительно как вещественные точки, связанные между собой определенными силами, к которым применяли принципы теоретической механики. При этом, однако, совершенно не учитывались электрические заряды атомов. Опыт показывает, что реальные частоты колебаний подчас заметно отличаются от тех, которые дает такое упрощенное представление. Это свидетельствует о наличии *возмущений*, исследование которых, как было показано различными авторами, дает ряд интересных данных; действительное же значение их было выяснено лишь исследованиями Р. Фрейманна [116] и Баршевица [118].

Рассмотрим последовательно изменение собственных частот различных групп в зависимости от структуры молекулы, от аномалий, выявленных исследованием последовательных обертонов, от влияния полярности групп на спектр и, наконец, от действия внутри- и межмолекулярных связей.

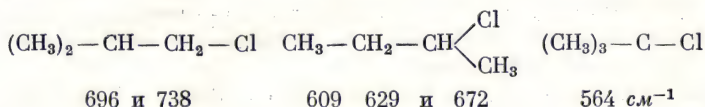
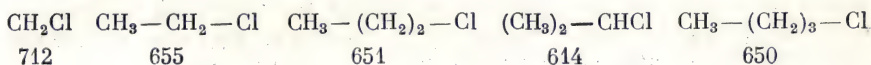
а) Приведенные нами выше данные по основным колебаниям различных групп в действительности дают представление лишь о порядке этих величин. Строго говоря, в молекулах нельзя рассматривать колебания отдельных атомов, не учитывая при этом колебаний других.

Единственное, что можно сказать по этому поводу, это то, что некоторые атомы или группы их играют преобладающую роль в тех или иных колебаниях. В дальнейшем мы, впрочем, увидим, что атомы, даже остающиеся при определенном молекулярном колебании практически неподвижными, влияют на частоту этого колебания.

Наличие у насыщенных алифатических углеводов несколько основных валентных колебаний $\nu(\text{CH})$ (шесть у *n*-гексана при 2727, 2853, 2874, 2908, 2935, 2962 см^{-1}) не может быть объяснено ростом количества групп CH_2 или CH_3 . Известно, что число валентных колебаний для первой группы равно двум, а для второй — двум или трем (в зависимости от симметрии всей молекулы по отношению к симметрии CH_3). Ввиду этого приходится допустить, что в зависимости от положения, занимаемого этими группами в углеродной цепи, т. е. в зависимости от возмущений, которым они подвержены, волновые числа этих колебаний будут различны.

Рассмотрим случай соединений, содержащих связь $\text{C} - \text{Cl}$. Здесь колебанию $\text{C} - \text{Cl}$ уже нельзя приписать некоторое постоянное волновое число; можно только рассматривать колебания, в которых эта связь играет преобладающую роль. Их положение и число изменяются в зависимости от формы молекулы и коли-

чества атомов углерода



Если ограничиться только исследованием спектров соединений, углеродные цепи которых не имеют разветвлений, то оказывается, например, что при переходе от двух атомов углерода к 18 колебание $\text{C}-\text{Cl}$ сохраняет свое положение около 650 см^{-1} . Такие же данные получаются при исследовании 2-метилхлорбутана, 2-метилхлорпентана и т. д. Во всех этих случаях остаток молекулы оказывает на колебание $\text{C}-\text{Cl}$ лишь очень слабое влияние. С другой стороны, при последовательном рассматривании однохлористых и многохлористых замещенных выясняется, что частота колебания $\text{C}-\text{Cl}$ отнюдь не является постоянной. Например, у CH_3Cl оно имеет частоту 712 см^{-1} , у CH_2Cl_2 —700 и 736 , у CHCl_3 —667, а у CCl_4 —760 и 791 см^{-1} . При рассмотрении циклических соединений оказывается, что хлорбензол и хлорнафталин соответственно дают полосы поглощения при 700 и 664 см^{-1} , представляющие в первом-приближении колебания $\text{R} \rightleftharpoons \text{Cl}$ (здесь ядро R рассматривается в качестве единой массы). В случае β -хлорнафталинов такая интерпретация уже не достоверна. Эти же выводы, как мы отмечали, справедливы в отношении бромистых и иодистых производных.

У соединений с алифатической углеродной цепью частота и число колебаний $\text{C}-\text{C}$, само собой разумеется, изменяются в зависимости от количества атомов углерода.

У сложных эфиров, содержащих химическую функциональную группу $-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}- \end{array}$, кислороду, соединенному двойной связью с углеродом, соответствует волновое число, слегка изменяющееся в пределах $1700-1730 \text{ см}^{-1}$. Колебанию же второго атома кислорода, связанного с атомом углерода простой связью, придать постоянное положение в спектре невозможно, так как свобода его колебаний зависит от связанного с ним остатка молекулы.

б) С качественной точки зрения мы уже убедились в том, что положения последовательных обертонов могут быть вычислены по формуле, учитывающей поправки на ангармоничность колебаний.

Можно было бы ожидать, что внешний вид этих полос окажется аналогичным. В действительности у насыщенных углеводов, в частности у *n*-гексана, основная полоса и 1-й обертоны ее складываются из нескольких составляющих. Однако, несмотря на применение спектрографов с достаточно высокой дисперсией, 2-й, 3-й и 4-й обертоны имеют лишь две составляющие. В частности, постоянное расстояние между составляющими, наблюдающееся в этих последних случаях, не встречается ни у основной полосы, ни у ее 1-го обертона.

У кислородных соединений для 3-го, 4-го и 5-го обертонов получают два различных максимума, связанных, по Фрейманну, в одном случае с нормальным колебанием $\nu(\text{CH})$, а в другом случае с возмущенным колебанием $\nu(\text{CH} \leftarrow \text{O})$. Разность между волновыми числами оказывается более или менее значительной в зависимости от природы соединения (например, ацетала, этилового эфира или паральдегида). В данном случае основная полоса и 1-й обертоны опять имеют сложную структуру.

Интенсивность последовательных обертонов была количественно исследована многими авторами. Вернью в 1945 г. показала, что отношение этих интенсивностей изменяется в зависимости от типа рассматриваемого колебания. В табл. 46 введены цифры,

Таблица 46

	Полная интенсивность		
	Обертоны		
	1-й	2-й	3-й
Колебание OH . . .	0,75	0,20	0,010
Колебание CH . . .	0,88	0,225	0,030

относящиеся к нормальному раствору этилового спирта в четыреххлористом углероде.

Из табл. 46 видно, что 2-й обертоны колебаний CH слабее основной полосы, а 3-й — интенсивнее соответствующих полос колебания OH .

Рассмотрение интенсивностей последовательных обертонов основного колебания дает возможность определить спектроскопическим путем момент связи, т. е. дипольный момент изолированной валентной связи, например $\text{C} - \text{H}$. Чтобы такой расчет имел смысл, нужно, чтобы как основное колебание, так и рассматриваемые обертоны не претерпевали возмущений со стороны других случайно совпадающих с ними колебаний.

Суммарный электрический момент многоатомной молекулы получается путем векторного сложения индивидуальных моментов связи. Отклонения от этого правила аддитивности объясняют изменениями строения молекул.

Известно, что суммарный электрический момент вещества можно определить по его диэлектрической постоянной и его молекулярной поляризации. Однако ввиду того, что экспериментальное определение парциальных моментов связи до сих пор было невозможно, их приходилось относить к некоторому эталонному значению, которое произвольно принимали равным нулю. В качестве эталона брали момент связи C — H в бензоле.

Укажем ход расчета, избранный различными авторами (в частности Мекке с сотрудниками).

1. Определяют ангармоничность k (определяемую как величину, обратную постоянной ангармоничности колебаний x), которая входит в формулу Кратнера (см. стр. 419).

2. Вычисляют полную интенсивность A_v обертона v -го порядка по зависимости его коэффициента поглощения ε от частоты (см. стр. 285), показателю преломления n и частоте ν

$$A_v = \int \frac{n\varepsilon}{\nu} d\nu.$$

3. Эту интенсивность умножают на нормализующий множитель F_{0v} , который получают из квантовомеханических соображений, беря за основу формулу Морзе

$$F_{0v} = \frac{k^v}{v!}.$$

4. Момент связи μ_{0v} обертона, соответствующего квантовому числу v , выражают в единицах абсолютной электростатической системы по формуле

$$\mu_{0v} = 1,98 \cdot 10^{-20} \sqrt{A_{0v} \cdot F_{0v}}.$$

5. Момент μ_{0v} и искомый момент μ_0 связаны между собой линейной зависимостью

$$\mu_{0v} = \mu_0 (1 - \gamma v).$$

Если отложить по абсциссам значения моментов μ_{0v} для различных обертонов (соответствующие различным значениям v), а по ординатам — соответствующие им значения v , то полученные точки должны будут лечь на прямую, отсекающую на оси y отрезок, равный μ_0 .

Мекке с сотрудниками успешно использовал ряд обертонов от $v = 2$ до $v = 6$ основного колебания C — H с длиной волны около 3,25—3,4 μ . Он не рассматривал основное колебание ввиду возмущений, которым оно подвержено и от которых свободны обертоны. Последние лежат приблизительно в диапазоне 0,6—2 μ ,

а их интенсивности изменяются в соотношении 1 : 10 000, что, само собой разумеется, создает экспериментальные трудности. Тем не менее, полученные точки хорошо ложатся на прямые.

В табл. 47 приведены некоторые данные. (Напомним, что величины ω_e представляют собой не экспериментальные волновые числа, а значения, соответствующие нормальным частотам колебаний после внесения поправки на ангармоничный член.)

Таблица 47

	С—Н (в ароматических соединениях)				С—Н (в алифатических соединениях)		
	C_6H_6	$C_6H_5-CH_3$	C_6H_5OH	$para--C_6H_4Br_2$	$C_6H_5-CH_3$	$CHCl_3$	C_2HCl_3
μ	0,24	0,25	0,23	0,23	0,68	0,52	$0,30 \cdot 10^{-18}$
γ	$<0,01$	$<0,01$	$<0,01$	$<0,01$	0,12	0,14	0,045 эл.-стат. ед.
K	49,5	51	49	50	46,5	50	53,5
ω_e	3181	3166	3190	3190	3070	3146	3200 см^{-1}

Из этих значений можно вывести абсолютные моменты других связей. Например, для момента связи С — Cl получают значение $1,33 \cdot 10^{-18}$ эл.-стат. ед. Дипольный момент связи С — Н невелик и, по мнению Мекке, не должен обуславливать возникновение водородных связей. Мекке считает, что, согласно теориям волновой механики, предварительным условием для возникновения обменных сил, образующих водородные связи, должно явиться наличие значительных сил дипольного притяжения.

в) Рассмотрим хлороформ. Валентное колебание С — Н соответствует волновому числу 3020 см^{-1} ; у насыщенных же алифатических углеводородов, вроде *n*-гексана, волновые числа этого колебания близки к 2900 см^{-1} . Таким образом, хотя атом хлора и не участвует в рассматриваемом колебании С — Н, но введение его приводит к увеличению частоты этого колебания. Это связано с тем, что хлороформ обладает постоянным электрическим моментом, в то время как электрический момент углеводородов равен нулю. Баршевиц [118] вычислил для хлороформа смещение частот колебаний С — Н, вызванное наличием хлора.

Однако наличие пяти атомов хлора в молекуле пентахлорэтана не оказывает на колебание С — Н такого же влияния, как наличие трех атомов хлора в молекуле хлороформа, несмотря на то, что электрические моменты обоих соединений близки. Второй обертон в углеводородах лежит около $10\,866 \text{ см}^{-1}$, у хлороформа — около $11\,311 \text{ см}^{-1}$, а у пентахлорэтана — около $11\,185 \text{ см}^{-1}$.

Полярные группы, как $C=O$, NO_2 , NO_3 , приводят к смещениям в том же направлении, что и галоиды.

Отсюда следует, что при интерпретации экспериментальных данных нужно учитывать не только суммарный электрический момент, но и направление парциальных моментов, расстояние между возмущающим моментом и моментом искомого осциллятора, а также знак возмущающего момента по отношению к моменту возмущаемого осциллятора.

Для иллюстрации влияния полярности на конкретном примере на рис. 341 даны положения полосы бензола при $11\,446\text{ см}^{-1}$ (3-й обертон $C\equiv C$) в зависимости от замещающих групп. Согласно знаку

	11600	11500	11400	см ⁻¹	
C_6H_6					Электричес- $\mu=0.10$
$C_6H_5-CH_3$					кий момент 04 +
$C_6H_5-C_2H_5$					05 +
$C_6H_5-NH_2$					1.56 +
C_6H_5-J					1.2 -
C_6H_5-Br					1.35 -
C_6H_5-Cl					1.52 -
C_6H_5-CHO					2.7 -
$C_6H_5-NO_2$					3.9 -

Рис. 341. Смещение полосы $4\nu(C\equiv C)$ бензола в его монозамещенных производных в функции электрического момента молекулы [245].

этих групп (плюс или минус), смещение происходит в сторону низких или высоких частот. При учете только массы осцилляторов без их зарядов интерпретация экспериментальных данных была бы невозможна. Можно заметить, что наблюдаемые смещения не пропорциональны электрическим моментам; они представляют собой внутримолекулярное проявление электрических зарядов, в то время как электрические моменты, определяемые по диэлектрической постоянной, характеризуют внемолекулярное проявление этих зарядов.

Автор уже обращал внимание на незакономерный характер смещения полос поглощения солей металлов, соответствующих различным катионам. При расположении их в порядке возрастания молекулярных весов правильного снижения частот обнаружить не удастся. Наблюдают лишь смещения то в коротковолновую, то в длинноволновую стороны спектра. Можно с большой вероятностью допустить, что в этом явлении значительную роль играет электронная структура металлов.

При переходе к алканам или алкинам (этиленовым и ацетиленовым углеводородам) появляются новые полосы поглощения;

связанные с колебаниями С — Н, в которых атом углерода соединен с остатком молекулы двойной связью. Мы примем обозначения ($\text{CH}_2 =$) и ($\text{CH} =$), причем первые представляются двойными (как полосы CH_2), а вторые — простыми, но все они сильно смещены в сторону высоких частот по сравнению с соответствующими насыщенными углеводородами. В первом приближении получают следующие данные:

$\nu(\text{CH})$ в насыщенных алифатических углеводородах	около 2900 см^{-1}
$\nu(\text{CH} =)$ в алкенах	« 3080 »
$\nu(\text{CH} =)$ в ароматических углеводородах	« 3050 »
$\nu(\text{CH} =)$ в алкинах	« 3300 »

Такие же выводы вытекают из исследования обертонов. В частности, наблюдают известную аналогию между частотами колебаний С — Н, возмущенных двойной связью, и частотами С — Н у ароматических углеводородов. Например, 3-й обертон около 11 386 см^{-1} ($\text{CH} =$) соответствует полосе бензола при 11 443 см^{-1} .

Наряду с предыдущими колебаниями следует рассмотреть и колебания осцилляторов (CH), частоты которых в большей или меньшей степени будут соответствовать частотам CH в насыщенных углеводородах в зависимости от расстояния, на котором находятся группы $\text{CH} =$ или $\text{CH}_2 =$, или, другими словами, от интенсивности возмущения, обусловленного положением группы CH , CH_2 или CH_3 по отношению к двойной связи.

Аналогичные выводы можно сделать и для осциллятора NH . Рассматривая 2-й обертон основного колебания, М. Фрейманн показала, что «нормальное» для бутиламина волновое число 9570 см^{-1} изменяется у анилина до 9179 см^{-1} в силу возмущения, создаваемого ароматическим ядром.

г) На колебания осцилляторов могут влиять также внутри-молекулярные или межмолекулярные связи. Мы рассмотрим в дальнейшем влияние ассоциации молекул и образования клещеобразных (келатных) структур (водородной связи). Здесь мы отметим лишь некоторые различия между положением максимумов при переходе от парообразной к жидкой фазе. Например, у осцилляторов CH и $\text{CH} =$ наблюдают смещение в сторону низких частот. Табл. 48 содержит данные измерений Фрейманн по 3-му обертому.

Выше уже было отмечено, что, помимо смещений, обусловленных переходом из жидкого в парообразное состояние, деформации молекул в жидком состоянии также могут изменять симметрию структуры и приводить к появлению новых колебаний, которые были бы запрещены, если бы молекула не деформировалась.

Наконец, несмотря на то что этот вопрос, по мнению автора, заслуживает повторного исследования с помощью более усовершенствованной экспериментальной аппаратуры, некоторыми авторами было отмечено, что пары ряда веществ (бензол, хлоро-

Таблица 48

	Пар, см ⁻¹	Жидкость, см ⁻¹
Бензол	11482	11446
Хлороформ	11380	11320
Спирты:		
метилловый	10557—10524	10383
этиловый	10529—10488	10383
гептиловый	10501—10458	10383
аллиловый	10493—10454	10327
бензиловый	10487—10423	10327
трет.-бутиловый	10425	10339

форм и т. д.) поглощают ближнюю инфракрасную часть спектра (до 2—2,5 μ) в большей степени, нежели соответствующий слой жидкости. За пределами этих длин волн соотношение между поглощением пара и жидкости меняется и жидкость становится менее прозрачной, чем пар.

ПРИМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СПЕКТРОВ К ТЕРМОДИНАМИКЕ

Первые опыты, относящиеся к этой области, были проведены лишь в 1923 г. (Юри, Толмен и Баджер).

Статистическая механика позволяет сравнительно просто вычислить из колебательных частот молекул некоторые термодинамические параметры веществ — теплоемкость, энтропию или свободную энергию. Наоборот, исходя из этих параметров, в некоторых случаях можно вычислить значения частот колебаний молекул. Эта возможность особенно существенна для уточнения частот в тех случаях, когда колебания не дают ни инфракрасных полос поглощения, ни линий комбинационного рассеяния, т. е. когда они *запрещены* относительно обоих явлений.

В ряде случаев вычисленные значения теплоемкостей отличаются от экспериментальных на величины, которые слишком велики, чтобы их можно было отнести за счет экспериментальных или теоретических погрешностей. Обычно эти расхождения объясняются свободным вращением в молекулах. Последнее имеет место в случае низкого потенциального барьера; если же потенциальный барьер возрастает, то он препятствует свободному вращению и возникают крутильные колебания с определенной частотой. Если V_0 — потенциальный барьер (см. ниже его определение), то при V_0 значительно ниже kT (где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура) будет иметь место свободное вращение, а при kT , меньшем V_0 , будут возникать крутильные колебания.

Мы рассмотрим вкратце, но несколько подробнее указанные выше точки зрения. Напомним, что у молекулы с энергетическими уровнями E_i , степень вырождения которых есть d_i , следует рассматривать функцию молекулярного распределения

$$Q = d_1 e^{-E_1/kT} + d_2 e^{-E_2/kT} + \dots = \sum d_i e^{-E_i/kT}.$$

С другой стороны, при рассмотрении доли электронов, переносов, колебаний и вращений молекулы в общей энергии получаем

$$Q = Q_{\text{эл.}} \cdot Q_{\text{перен.}} \cdot Q_{\text{колеб.}} \cdot Q_{\text{вращ.}}$$

При этом Q входит в выражения энтропии S , свободной энергии G и удельной теплоемкости C_p :

$$S = R \ln Q + RT \frac{d \ln Q}{dT},$$

$$G = -RT \ln Q,$$

$$C_p = RT^2 \frac{d^2 \ln Q}{dT^2} + 2RT \frac{d \ln Q}{dT}.$$

С другой стороны,

$$Q_{\text{эл.}} = 1,$$

а при не слишком высоких температурах для многоатомных молекул имеем

$$Q_{\text{перен.}} = (2\pi M)^{3/2} \frac{k^{5/2} T^{5/2}}{h^3 P N^{3/2}}$$

(где M — молекулярный вес; P — давление; N — число Авогадро; h — постоянная Планка) и

$$Q_{\text{вращ.}} = 8\pi^2 (2\pi kT)^{3/2} \frac{\sqrt{ABC}}{h^3 \sigma};$$

здесь A , B , C — главные моменты инерции; σ — число неразличимых форм, которые можно определить, исходя из уравнения вращения молекулы в пространстве. Далее

$$Q_{\text{колеб.}} = \prod (1 - e^{-h\nu/kT})^{-1}.$$

Произведение \prod распространяется на все колебательные частоты ν . Нужно отметить, что эта формула выведена при пренебрежении ангармоничностью колебаний.

Во всем изложенном выше в скрытом виде предполагается, что молекула является полужесткой. При рассмотрении этилена, в молекуле которого две группы CH могут совершать *крутильные колебания* вокруг оси $\text{C}=\text{C}$, в выражение $Q_{\text{колеб.}}$ вводят соответствующий член. Это позволяет по значениям теплоемкости

вычислить эту неактивную частоту, для которой получается значение $\sim 825 \text{ см}^{-1}$.

Если отдельные части молекулы находятся в состоянии *совершенно свободного внутреннего вращения*, то в $Q_{\text{колеб.}}$ следует опустить один из колебательных членов, а в функцию $Q_{\text{вращ.}}$, наоборот, внести надлежащий член. Необходимо также учитывать свободный или заторможенный характер вращения. В случаях, когда значения потенциального барьера меньше 500 кал (т. е. 175 см^{-1}), можно допустить, что функция распределения близка к функции, соответствующей свободному вращению. Построение зависимости потенциала V от угла θ , определяющего взаимное положение обеих групп для соединений вроде этилена, этана и т. д., дает синусоидальную кривую, представленную уравнением

$$V = \frac{1}{2} V_0 (1 - \cos n\theta);$$

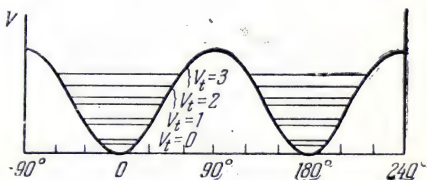


Рис. 342. Потенциальная энергия в функции угла кручения в молекулах типа C_2H_4 или C_2H_6 [198].

здесь V_0 определяет *потенциальный барьер*, разделяющий максимумы и минимумы, а n — число минимумов. На рис. 342 представлена зависимость распределения потенциальной энергии от угла кручения для молекул типа этана и этилена при $n=2$. Аналогичным образом получается и качественная картина различных крутильных уровней χ_i .

Опубликованы таблицы, дающие значения S , G и C_p для различных значений V_0 , n и момента инерции; эти таблицы позволяют, в обратном порядке, вычислить значение V_0 с учетом, например, экспериментальных данных относительно C_p , более чувствительных, нежели прочие термодинамические константы.

О наличии двух неразличимых экспериментально форм, например, у молекулы аммиака, в которой атом азота колеблется с прохождением через плоскость атомов водорода, свидетельствуют расхождения между вычисленными и наблюдаемыми значениями C_p .

Материал, накопленный за последние годы на основе исследования молекулярных спектров (инфракрасных и комбинационного рассеяния), нашел самое широкое применение.

К сожалению, здесь нет возможности осветить эти интереснейшие данные более подробно. Следует, однако, указать, что спектроскопический метод позволяет не только добиться согласия между данными теории и эксперимента, но и дает возможность вычислить некоторые термодинамические константы, которые обычно

с трудом поддаются (или вообще недоступны) непосредственному измерению. Спектроскопический метод часто приводит к более точным данным, нежели непосредственные тепловые измерения. В Бюро стандартов США были вычислены различные термодинамические константы для многих углеводородов и было показано, что такие исследования представляют не только теоретический, но и значительный практический интерес. Ниже будут приведены отдельные данные о свободном или заторможенном вращении.

Рассмотрим крутильное колебание с волновым числом 800 см^{-1} (случай, близкий к этилену). Относящаяся к нему колебательная

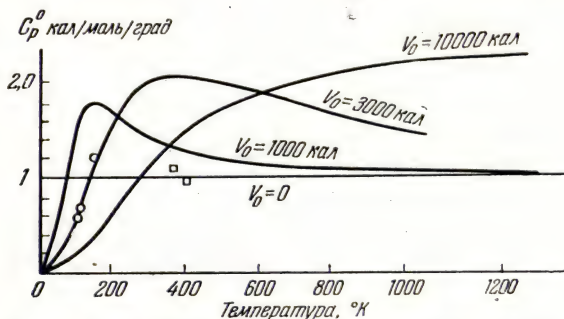


Рис. 343. Влияние внутреннего вращения на удельную теплоемкость молекулы типа этана в зависимости от величины потенциального барьера V_0 [198].

часть молярной теплоемкости при постоянном давлении C_p при $T=200^\circ\text{ К}$ должна быть равна $0,21\text{ кал/моль/град}$, в то время как свободное вращение дает значение $0,99$. Это позволяет проверить правильность той или иной гипотезы.

Классическим случаем является этан, для которого можно предположить либо свободное вращение обеих групп CH_3 , либо заторможенное вращение, порождающее фиксированную структуру, причем атомы водорода одной из групп CH_3 смогут оказаться противопоставленными или не противопоставленными атомам другой группы. Значение потенциального барьера около 2750 кал , определенное всеми тремя методами (по энтропии, теплоемкости и данным о равновесии), свидетельствует о том, что следует принять именно последнюю гипотезу, не выбирая при этом ни одной из двух возможных форм. На рис. 343 для молекул типа этана приведена зависимость влияния внутреннего вращения на теплоемкость C_p от температуры при разных значениях величины потенциального барьера V_0 (экспериментальные значения отмечены кружками). Для этана следует принять величину, близкую к 3000 кал . Высокие значения потенциального барьера наблюдаются также у n -пропана (3300 кал), n -бутана (3600 кал), три-

метилметана (3870 кал). Диметилацетилен (соответствующие значения представлены на рис. 343 квадратиками), бутен-2, нитрометан имеют низкие потенциальные барьеры (менее 800 или 500 кал). Некоторая неопределенность остается в отношении таких соединений, как метиловый спирт. Область спектра, которую относят к заторможенному вращению, лежит между 700 и 500 см^{-1} ; исходя из этого, для потенциального барьера получают значение 1300 кал. Энтропия же дает 3000 кал. Более подробно см. в специальных статьях [247—251].

ИЗУЧЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ С ПОМОЩЬЮ МЕХАНИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ МОЛЕКУЛ

а) Механические модели молекул нашли применение главным образом в исследованиях спектра комбинационного рассеяния света. Они могут применяться, однако, с таким же успехом и для исследования инфракрасных спектров поглощения.

Рассмотрим простейшую модель трехатомной линейной молекулы (например, CO_2). Массы, пропорциональные атомным, обозначены небольшими прямоугольниками. Они поддерживаются закрепленными в жестком штативе стальными стержнями длиной около 50 см. Пружины R_1 и R_2 связывают эти массы друг с другом, причем устойчивость всей конструкции обеспечивается резиновыми растяжками C_1 и C_2 ; растяжка C_1 закрепляется в неподвижной точке, а C_2 связывают с двигателем, сообщаям ей (например, с помощью эксцентрика) возвратно-поступательное движение переменной частоты. При некоторых значениях этой частоты наблюдается резонанс, позволяющий определить частоты колебаний построенной таким образом механической системы (рис. 344).

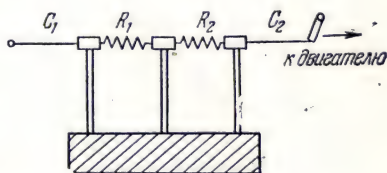


Рис. 344. Механическая модель с тремя колеблющимися массами.

Указанный метод можно легко распространить на более сложные модели молекул. Например, для моделей соединений, содержащих одну «двойную» или одну «тройную» связь, применяют пружины в два или три раза более сильные, чем для простых связей. Что же касается расстояний между колеблющимися грузами, то их следует согласовать с реально существующими в молекулах. Такая методика была с успехом применена Кольраушем и его сотрудниками к исследованию целого ряда относительно простых молекул (например, нелинейной трехатомной молекулы типа SO_2 , четырехмассовой Y-образной молекулы, вроде COCl_2 , плоской четырехмассовой молекулы типа CO_3 , модели

типа циклопропана в предположении, что группы CH_2 можно рассматривать как точечные массы, шестимассовой модели типа бензола в предположении, что группы CH можно рассматривать как материальные точки, и т. д.). Движение снималось на киноплёнку, что представляло особый интерес для исследования вырожденных колебаний. Если на каждом тяжёлом теле установить по небольшому зеркалу, то при съёмке на плёнке, движущейся перпендикулярно к направлению движения этого тела, можно получить представление о его траектории и амплитуде (если движение линейное). Такая методика успешно применяется также к изучению вырожденных колебаний [252]. Американские авторы Кеттеринг, Шатц и Эндрью [253] столкнулись с трудностями при интерпретации колебаний таких относительно сложных молекул, как замещённые производные бензола.

Недостаток этих моделей заключается в том, что в них колебания не свободны вследствие наличия жестких стержней, к которым крепятся массы. Это исключает возможность отображения пространственных перемещений. Иногда может также возникнуть резонанс с узловой точкой в средней части пружин R_1 и R_2 , что даёт уже не колебание основной частоты, а некоторый обертон. К сожалению, пружины обладают также некоторой собственной массой, что искажает данные, получающиеся при резонансе системы. Как бы то ни было, несмотря на очевидное несовершенство механических моделей, последние оказывают некоторую помощь при решении рассматриваемой задачи.

В механические модели можно было бы, разумеется, внести различные усовершенствования. Можно было бы составлять эти модели из тяжёлых тел, плавающих на поверхности ртутной ванны или другой жидкости с надлежащей плотностью, что дало бы им возможность совершать по аналогии с пространственными колебаниями и вертикальные перемещения. Такая система может служить моделью плоских молекул. С помощью магнитов или электромагнитов можно также создать равновесные модели молекул, колеблющиеся без дополнительных связей, вносимых (при наличии масс) стержнями и пружинами.

б) Общеизвестная аналогия между уравнениями электрических и механических колебаний побудила некоторых авторов, например Гизеке, к моделированию молекул при помощи колебательных контуров с ёмкостями и катушками индуктивности. Преимущество таких контуров по сравнению с механическими моделями определяется тем, что в них колебания свободны и при слабом взаимодействии с генератором не оказывают на последний никакого влияния. Конденсаторы могут быть выполнены практически без индуктивности, но катушки индуктивности почти всегда имеют заметную ёмкость, а это связано с тем же недостатком, что и массы пружин в механических моделях. В то время

как подвешенный на пружине груз обладает тремя степенями свободы (колебания в вертикальном и в двух других направлениях), электрическая модель, состоящая из емкости и индуктивности, дает лишь одну резонансную частоту. Отсюда следует, что для отображения валентных и деформационных колебаний молекул необходимо вводить еще дополнительные электрические контуры.

Рассмотрим, например, двухатомную молекулу, обозначенную I на рис. 345. При замене масс емкостями или индуктивностями получаем эквивалентные электрические схемы II и III . Отметим еще случай колеблющегося тела, удерживаемого в равновесии пружинами между двумя неподвижными точками (IV). Соответствующие контуры отмечены V и VI .

Американские исследователи [254, 255] усложнили указанные простейшие модели, чтобы получить возможность непосредственно определить все колебательные частоты молекул. На рис. 346 показана электрическая модель молекулы CO_2 с соответствующими значениями емкостей и индуктивностей. Такой же метод был применен к молекуле COS , а также к молекуле CH_3-CH_2-OH , которая рассматривается в качестве нелинейной трехатомной молекулы. Такие модели дают не только частоты, указанные на рис. 346, но и истинные перемещения частиц, как об этом свидетельствует рис. 347 [255]. В табл. 49 приведены данные, полученные для трех упомянутых выше соединений.

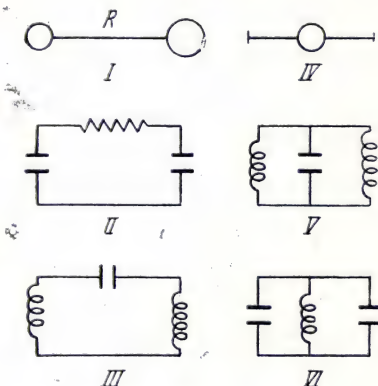


Рис. 345. Электрические контуры, отображающие колебания моделей, состоящих из двух атомов, связанных друг с другом, и одного атома, могущего колебаться лишь между двумя неподвижными точками (по Гизеке).

Таблица 49

		ω_1	ω_2	ω_3
CO_2	наблюд.	1273	670	2447
	вычисл.	1274	668	2140
COS	наблюд.	860	526	2072
	вычисл.	859	527	2079
CH_3-CH_2-OH	наблюд.	897	1009	421
	вычисл.	910	1020	430

Трудно желать лучшего совпадения.

Отметив еще в 1938 г., что механические возмущения распространяются в столбике частиц кристалла по закону, аналогичному закону колебательного контура, Пароди показал, что для этого явления существуют также акустические и магнитные аналогии (последовательность резонаторов, распространение волны в столбике магнитов). Все эти аналогии сильно помогли автору в решении уравнений движения частиц разветвленной или прямой цепочки атомов углерода.

Резюмируем вкратце методики, позволяющие относить наблюдаемые частоты к различным колебаниям молекул и получать данные о силах связи, о межатомных расстояниях и т. д. В первую очередь определяют количества отдельных колебаний, их степени симметрии и их активность относительно поглощения и

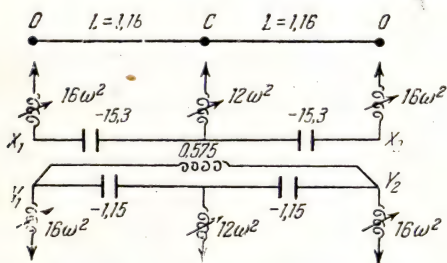


Рис. 346. Эквивалентная электрическая модель молекулы CO_2 [255].

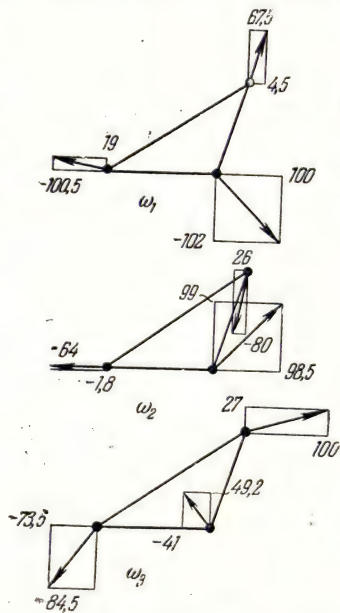


Рис. 347. Колебания молекулы этилового спирта, определенные с помощью эквивалентных электрических контуров.

комбинационного рассеяния. Всегда можно выяснить, какие колебания являются общими для обоих этих явлений, и, в более общем смысле, установить классы, к которым принадлежат элементы симметрии молекулы. Графическое изображение колебаний (хотя бы даже схематическое) возможно лишь в отношении несложных молекул.

В настоящее время уже нельзя проводить строгого различия между валентным и деформационным колебаниями, особенно если речь идет о вырожденных колебаниях. Тем не менее, во многих случаях такая классификация остается удобной. Например, при отнесении различных колебаний к наблюдаемым частотам, следует учитывать, что колебания молекул, сопровождающиеся деформа-

цией валентных углов, всегда обладают более низкими частотами, нежели колебания, совершающиеся в значительной мере вдоль направления валентных связей, при условии, однако, что речь идет о движениях, касающихся главным образом одних и тех же осцилляторов в молекуле. Этим существенным обстоятельством и объясняется, почему валентные колебания бензольного ядра, в котором атомы углерода, связанные с атомами водорода, уподобляются точкам, могут обладать значительно более низкими частотами, нежели деформационные частоты групп СН. Отметим главным образом для циклических соединений, что пространственные колебания γ (СН), относящиеся в основном к атомам водорода, подчас попадают в ту же область, что и валентные колебания ядра или же деформационные колебания групп СН.

Известны также случаи, когда основные колебания некоторых групп атомов имеют порядок величины, мало изменяющийся с усложнением модели.

Если, далее, возникает вопрос о дифференциации нескольких колебаний, имеющих близкие частоты, то рекомендуется исследовать либо тонкую структуру инфракрасных полос поглощения, либо деполаризацию соответствующих им линий комбинационного рассеяния (второй метод носит значительно более общий характер, нежели первый). Все это позволит избежать грубых ошибок при отнесении линий. Для идентификации полезно прибегнуть к сопоставлению спектров аналогичных соединений, поскольку изменения, вносимые различными заместителями, часто дают ценные указания о типах колебаний. Такой полуэмпирический метод дает, в частности, отличные результаты в тех случаях, когда интерпретация спектра одного из объектов сравнения известна с большой степенью достоверности.

Исследование «возмущений» колебаний, внесенных какими-либо внутри- или внешнимолекулярными причинами, дает также важные сведения. До сих пор эта плодотворная методика была использована еще недостаточно.

Наконец, в качестве последнего средства анализа можно применить основные уравнения механики к системам материальных точек, представляемым исследуемыми молекулами. К сожалению, точные расчеты здесь слишком сложны, а приближенные решения основаны на слишком грубых допущениях и часто не дают практически достаточно ценных результатов. Для сил связи следует попытаться выбрать значения, наилучшим образом соответствующие аналогичным молекулам. Такой метод дает лишь порядок величины ожидаемых частот. К аналогичным результатам ведет рассмотрение механических или электрических моделей молекул, состоящих соответственно из масс и пружин или же из подобранных

надлежащим образом электрических контуров, для которых определяют резонансные частоты.

В конечном счете, с помощью одного или нескольких вышеизложенных методов, при условии, что молекулы не слишком сложны, наблюдаемые частоты удастся отнести к различным колебаниям. При наличии сомнений можно установить структуру молекулы с ее элементами симметрии.

Таково положение для большинства случаев. Дальнейший анализ с определением моментов инерций, межатомных расстояний и сил связи оказывается, как правило, невозможным. Для этих параметров можно по наблюдаемым частотам определить лишь порядок величин.

Препятствием для полного анализа спектров по крайней мере простых или не очень сложных молекул является, с одной стороны, трудность достаточно точного промера инфракрасных спектров в широком диапазоне и приборами с достаточно большой дисперсией, а с другой стороны (наряду с этими чисто техническими вопросами), невозможность проведения достаточно глубоких расчетов.

§ 28. Применение инфракрасных спектров к исследованию точек перехода, а также невыделенных в химически чистом виде соединений

Читатель увидит, что существует много случаев, когда инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния позволяют предвидеть существование соединений, которые не удастся выделить в химически чистом виде вследствие несовершенства методов разделения. Эти методы могут привести и к разрушению непрочных связей, тогда как *инфракрасные спектры позволяют исследовать сложные молекулы в том самом состоянии, в котором они находятся*. В дальнейшем мы последовательно рассмотрим оба эти положения.

ПРИМЕНЕНИЕ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ К ИССЛЕДОВАНИЮ ТОЧЕК ПЕРЕХОДА

Мы покажем, что метод инфракрасных спектров позволяет выявить существование различных молекулярных форм и определить температуры, при которых эти формы переходят друг в друга.

Особенно детальному изучению с этой точки зрения подверглись как спектры поглощения, так и спектры отражения аммиачных солей. Например, при построении кривых поглощения SiNH_4 при различных значениях температуры можно обнаружить, что последняя влияет на полосы 7,1 и 5,6 μ , но полоса 3,1 μ остается

почти неизменной. Если нанести в зависимости от температуры значения пропускания при длине волны $6,98 \mu$, то при -30°C можно обнаружить точку перелома, свидетельствующую о наличии резкого перехода. В дальнейшем было показано [256], что число собственных колебаний этих аммиачных солей изменяется в зависимости от соотношения между температурой опыта и точкой перехода (рис. 348). Однако в то время как у BrNH_4 число полос поглощения при низкой температуре (-80°C) больше, чем при обычной температуре, у ClNH_4 наблюдается обратное явление. Все это показывает, вопреки прежней точке зрения, что у BrNH_4 нет перехода (при температуре ниже точки превращения) к соединению с пониженной симметрией группы NH_4 , так как это привело бы к увеличению числа полос поглощения. Напротив, у BrNH_4 появляется форма, обладающая при низкой температуре большим удельным объемом, чем при обычной температуре (у ClNH_4 имеет место обратное).

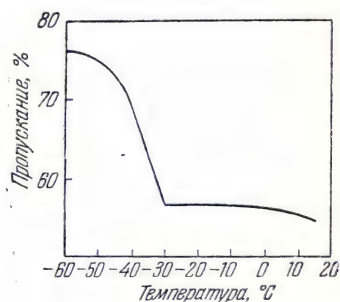


Рис. 348. Зависимость пропускания хлористого аммония при $\lambda = 6,98 \mu$ от температуры.

Сульфат аммония также имеет при -50°C явно выраженную на изохроматических кривых в инфракрасной области точку перехода, относящуюся к собственным колебаниям NH_4 . Здесь следует, однако, отметить особенность, заключающуюся в том, что радикал SO_4 , по-видимому, дает аналогичное явление, так как изохроматическая кривая в области собственного колебания этой группы с $\lambda = 9,24 \mu$ также имеет точку перелома. Такой точки не находят при низких температурах на изохроматических кривых в той же области у других сульфатов (Na_2SO_4 , K_2SO_4).

В связи с исследованием хлорида и бромиды аммония возникает и другой интересный вопрос о возможности вращения группы NH_4 , обуславливающего, по Беку, тонкую структуру полос в области $5-6,5 \mu$. Мы уже отмечали возможность такого вращения при рассмотрении тонкой структуры полос отражения кварца и кальцита. Как бы то ни было, тонкая структура рассматриваемых солей аммония остается неизменной до -20°C ; далее, между -20 и -45°C наблюдаются значительные изменения, но тонкая структура сохраняется по крайней мере до -60°C . Момент инерции, вычисленный по интервалу между линиями ($3,69 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$), дает для межатомного расстояния N—H подходящую величину. Остается лишь выяснить, имеют ли здесь место свободное или заторможенное вращение или же либрации.

Общеизвестно, что твердая соляная кислота имеет точку перехода около $98,8^\circ \text{K}$. Это подтверждается, как и выше, рас-

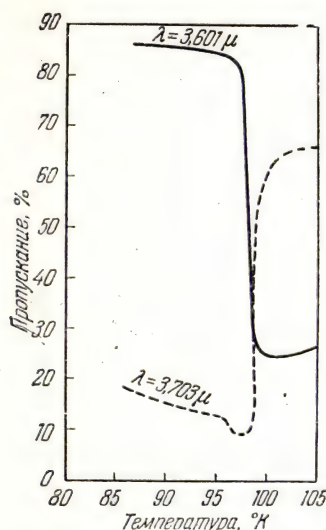


Рис. 349. Изохроматические кривые, определяющие точку перехода двух разновидностей твердого хлористого водорода [257].

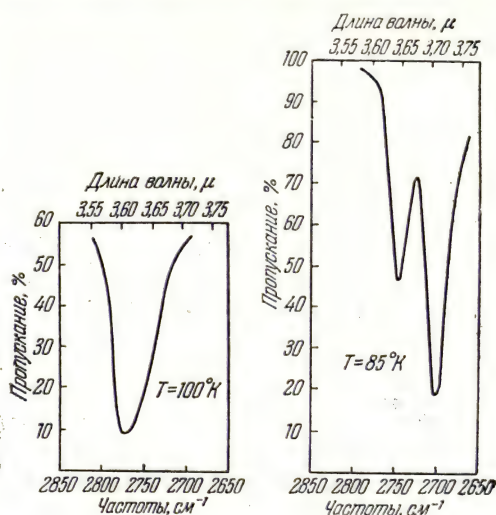


Рис. 350. Пропускание обеих форм соляной кислоты в твердом состоянии [257].

смотрением изохроматических кривых на рис. 349, построенных для 3,601 и 3,703 μ . Стабильная при низкой температуре форма α

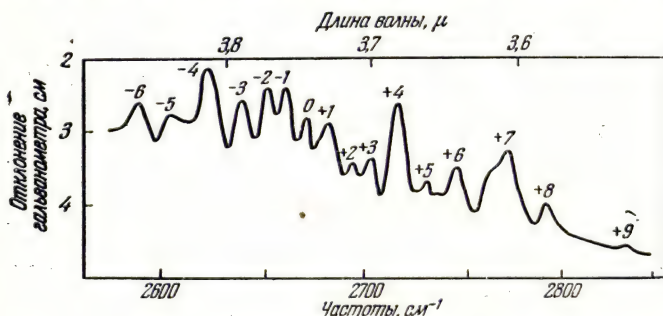


Рис. 351. Пропускание твердой соляной кислоты при температуре жидкого воздуха [258].

дает в измерениях Геттнера две различные полосы. Форма β , стабильная около 100°K и выше, обладает лишь одной полосой.

Эти различия отражают разнообразность кристаллической структуры: форма α обладает симметрией куба с центрированными гранями, а форма β представляется значительно менее симметричной [257] (рис. 350). Интересно отметить, что при температуре жидкого

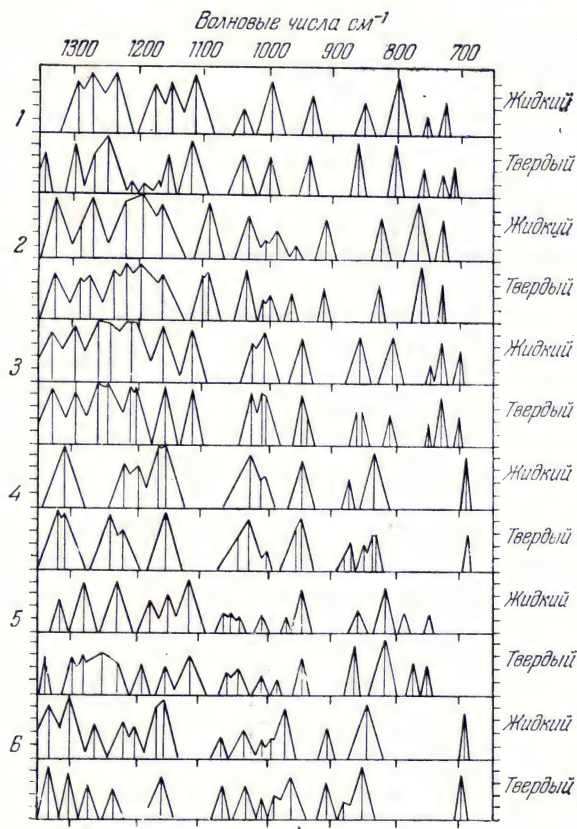


Рис. 352. Изменения спектров поглощения фенолов при переходе из твердого в жидкое состояние [259].
1 — пара-ксиленол; 2 — мета-2-ксиленол; 3 — орто-4-ксиленол;
4 — мета-5-ксиленол; 5 — этил-4-мета-крезол;
6 — этил-5-мета-крезол.

воздуха Ширин, работая с повышенной (по сравнению со своими предыдущими опытами) дисперсией, констатировал наличие тонкой структуры в основной полосе твердого HCl (рис. 351). Этот факт должен явиться новым доказательством того, что даже в твердом теле молекулы могут совершать колебания со значительной амплитудой. Представляется, что движения эти, которые носят

чисто колебательный характер при низких температурах, преобразуются в дальнейшем, когда энергия становится достаточно

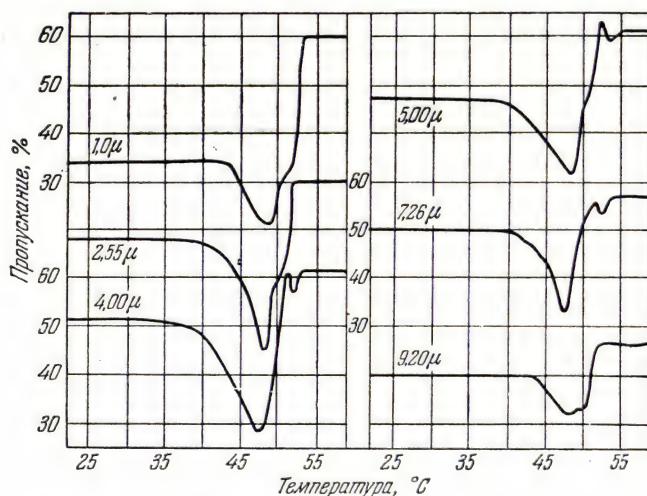


Рис. 353. Изохроматические кривые пропускания бензофенона [260].

большой, в полновращательное движение. В таком случае спектр приобретает структуру, аналогичную тонкой структуре линий

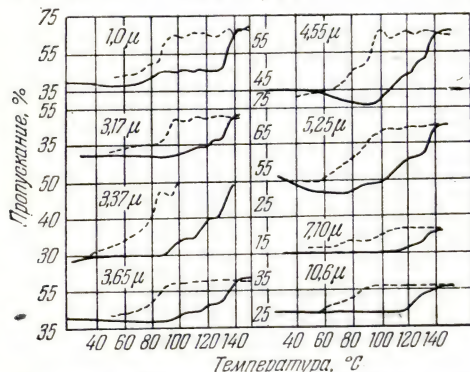


Рис. 354. Изохроматические кривые пропускания жидкого кристалла при различных температурах.

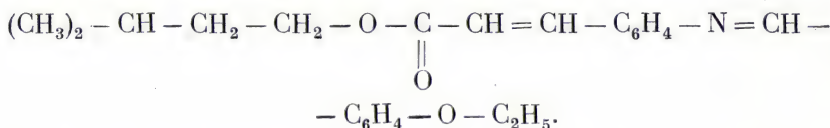
Сплошные кривые соответствуют возрастающим температурам, пунктирные кривые — убывающим температурам [261].

газообразного вещества. Отметим, что при таких измерениях часто трудно избежать смещения линий тонкой структуры исследуемого вещества с линиями атмосферного водяного пара. Автор уже обращал внимание на изменение инфракрасного спектра при переходе углеводородов, обычно находящихся в твердом состоянии, в жидкое состояние. Такое же явление было обнаружено Клетсом и Прайсом [259] у целого ряда фенолов (рис. 352). Оно наблюдается не только

для характеристических полос группы ОН, но и на всем протяжении спектра. Аналогичным образом при превышении точки

плавления было отмечено быстрое изменение пропускания у бензофенона, дифенилкетона и бензальацетофенона. Это явление ясно показано на изохроматических кривых рис. 353.

Аналогичные результаты (рис. 354) наблюдаются у веществ, образующих жидкие кристаллы, например



Их изохроматические кривые не только изменяют свой внешний облик при изменении длины волны, но имеют различный вид при повышении и понижении температуры (сплошные и штрихованные кривые на рис. 354).

ПРЕОБРАЗОВАНИЯ И АССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ

Гамбли Барнет [262] указали ряд примеров высыхающих масел, структура которых изменяется при длительном облучении ультрафиолетовой частью спектра. Эти изменения очень легко могут быть обнаружены путем исследования поглощения в инфракрасной части спектра. На рис. 355 видно, например, смещение одной полосы с 3,4 μ примерно до 3 μ и исчезновение двух полос у 10 и 11,7 μ при переходе от нормального продукта к облученному. Такие изменения или такое образование новых производных, вероятно, не удалось бы выявить иными физическими, физико-химическими или химическими методами, так как следует думать, что эти производные достаточно неустойчивы и могут подвергнуться изменениям или даже разрушению, например, в процессе химического анализа.

По данным Шелу, после облучения кальциферола ультрафиолетовыми лучами с длинами волн более 2960 \AA спектр этого

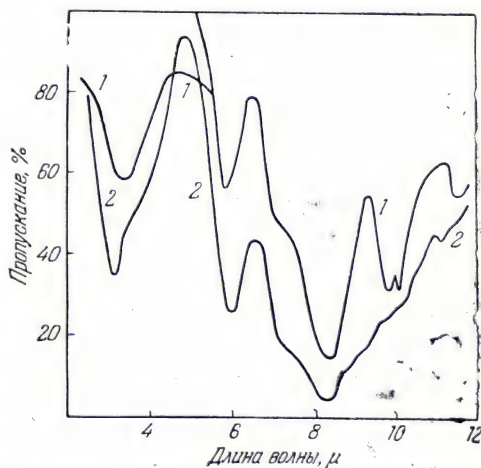


Рис. 355. Спектральные кривые пропускания метилэлеостеарата.

1 — нормальный продукт; 2 — продукт после 1500 час. облучения ртутной дугой [262].

вещества не содержит признаков спирта и количество кетогрупп не возрастает. Напротив, при обработке неотфильтрованными ультрафиолетовыми лучами кривая пропускания отличается от кривой пропускания необлученного эргостерола, причем можно выявить образование кетосоединений. Было бы интересно выяснить, можно ли обнаружить также и в длинноволновой части спектра изменения, наблюдаемые в спектре облученного продукта.

Несомненно, что, кроме истинных химических соединений, в настоящее время приходится допускать и наличие *молекулярных ассоциаций*. По этому поводу следует указать на злоупотребление термином «водородная связь», поскольку последний в равной мере применяется к весьма различным явлениям. Мы рассмотрим последовательно внутримолекулярные связи и межмолекулярные

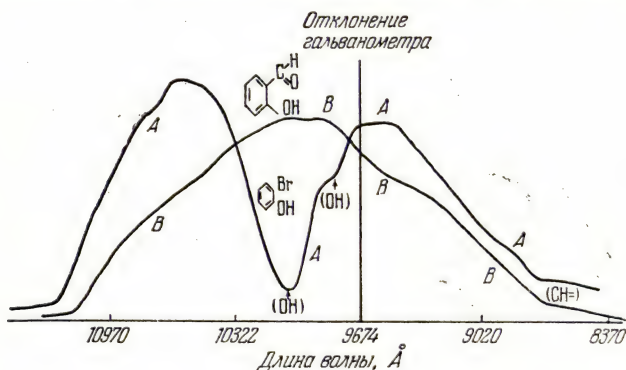
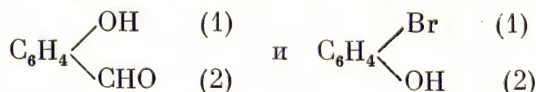


Рис. 356. Внутримолекулярные ассоциации [263].

связи как одинакового типа, так и различных типов. Здесь будут изложены главным образом экспериментальные данные, причем автор не будет отстаивать каких-либо предложенных объяснений.

Внутримолекулярные связи. Спектры



в первом случае не содержат характеристической полосы группы OH около 0,96 μ , а во втором случае такая полоса наблюдается. У салицилового альдегида возникает внутримолекулярная связь келатного типа между атомом водорода альдегидной группы и группой OH, препятствующая нормальным колебаниям последней (рис. 356). То же имеет место в отношении 1-го обертона

при $1,5 \mu$. Фенол и *орто*-хлорфенол дают сильную полосу, исчезающую в спектре салицилового альдегида (рис. 357).

Такое явление возникает в разбавленных или в концентрированных растворах. Однако в последнем случае оно может оказаться замаскированным влиянием межмолекулярных связей. На рис. 357, относящемся к основной частоте колебания *орто*-бромфенола, в спектрах разбавленных растворов (кривая *a*) наблюдают тонкую полосу около 3550 см^{-1} , которая, с одной стороны, смещается до 3425 см^{-1} при повышении концентрации

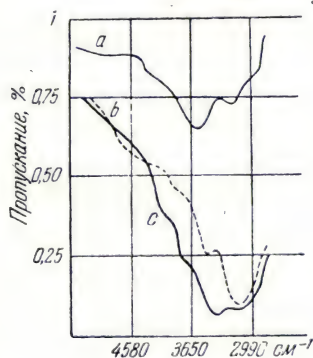


Рис. 357. Пропускание *орто*-бромфенола.

Раствор в четыреххлористом глероде: *a* — $0,18 \text{ N}$; *b* — $0,98 \text{ N}$; *c* — $1,62 \text{ N}$ [264].

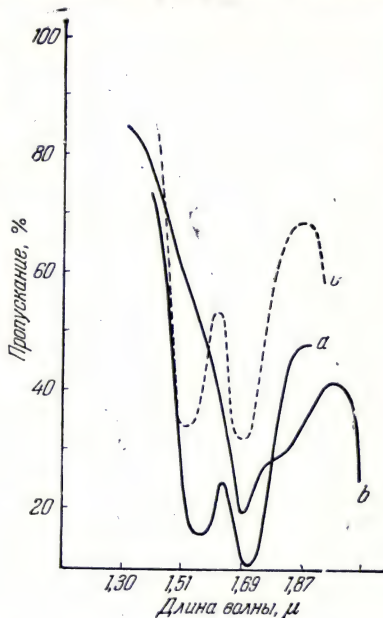


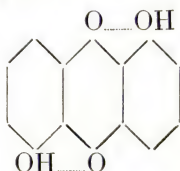
Рис. 358. Исследование внутримолекулярных связей:

a — фенол при 60°C ; *b* — салициловый альдегид при 60° ; *c* — *орто*-хлорфенол [265].

(например, в 4N -растворе), а с другой стороны, при еще более высоких концентрациях (например, 5N -раствор) расширяется в обе стороны. При исследовании области основной частоты группы OH Вернью отметила исчезновение в спектре разбавленного раствора салицилового альдегида тонкой полосы при $2,75 \mu$ (соответствующей свободной группе OH) и появление тонкой полосы при $2,96 \mu$; последняя при сильном повышении концентрации растворов расплывается в весьма широкую полосу в той же части спектра.

Аналогичные примеры, когда обнаружение характеристических полос группы OH оказывается невозможным, очень многочисленны. Сюда относятся: гидроксиз-3-*пара*-толуиловый альдегид $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \text{CHO}$ (1, 3, 4), метил и фенилсалицилаты,

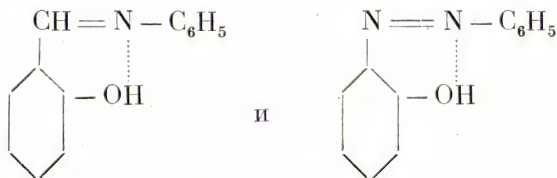
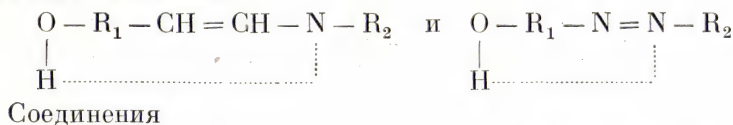
орто-гидроксиацетофенон, β -ацетил- α -нафтол, β -бензоил- α -нафтол, 2-гидрокси-5-метилдифенилкетон, *орто*-гидроксиантрахинон, салициловый амид, *орто*-нитрофенол, 2,6-динитрофенол. В случае 1,4 и 1,5-дигидроксиантрахинонов, 1,4-дигидрокси-5,8-нафтохинона, 2,4 и 2,6-диацетилрезорцинов, 2,4 и 2,6-динитрорезорцинов и т. д. может также иметь место образование двойных келатных связей с участием двух групп OH:



Согласно рентгеноструктурным исследованиям для появления водородной связи необходимо, чтобы два атома кислорода, из коих один входит в группу OH, отстояли примерно на 2,6 Å. Если же инфракрасный спектр поглощения укажет на келатную связь, то это также явится признаком наличия в молекуле двух кислородов на указанном расстоянии.

Напомним, что выше (на стр. 369) была приведена формула энольной формы дикетона и одна из таутомерных форм амидов, содержащих внутримолекулярную связь.

Само собой разумеется, что несмотря на то, что вышеуказанные случаи относятся к связи типа OH...O, могут иметь место и многие другие случаи, например типа OH...N. Гендрикс, Вольф, Гильберт и Лиддель приводят большое число примеров таких структур, например,



не имеют 2-го обертона 2ν (OH) при 1,5 μ .

При рассмотрении с помощью такого критерия даже сложных молекул инфракрасные спектры дают немедленное представление о внутримолекулярной структуре. Например, 2-гидроксибензофеноноксим может существовать в двух формах: *син* и *анти*. Колебание OH встречается только в спектре первого из соответствующих ацетатов. Не обнаруживают также полос OH и в аце-

татах следующих соединений: салицилальдоксима, 2-гидрокси-5-метил-бензофеноноксима и т. д., что дает возможность определить структуру стабильных форм этих соединений.

Связи между однотипными молекулами. В качестве примеров можно указать межмолекулярные связи через посредство групп

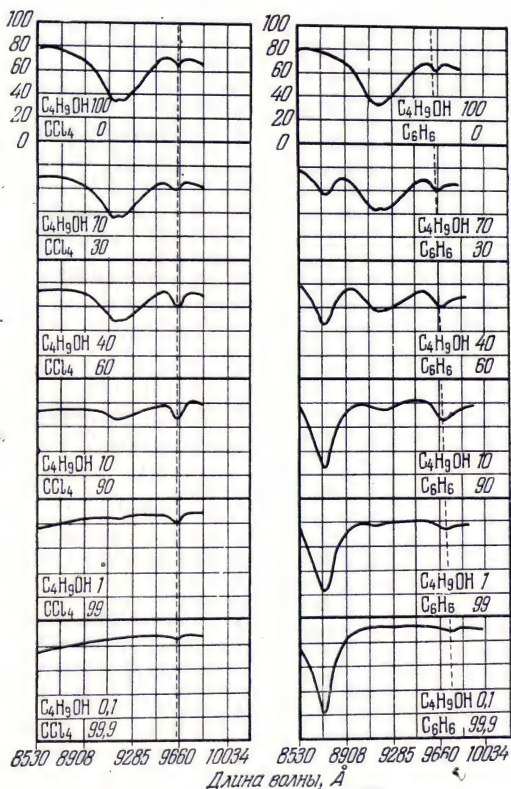


Рис. 359. Ассоциации между однотипными молекулами. Влияние растворения [266].

ОН, OD и NH_2 , а также структуру воды в ее различных агрегатных состояниях.

1) *Исследование некоторых типов ассоциаций молекул.* а) В обычных условиях спектры жирных спиртов действительно содержат характерные полосы группы ОН, однако интенсивность этих полос сильно возрастает при нагреве спирта или растворении его в веществе, с которым он не образует ассоциаций (рис. 359). Например, бутиловый спирт, растворенный в соотношении 1 : 1000 в четырех-

хлористом углероде, обладает при 9660 \AA почти такой же интенсивной полосой, как и в чистом виде. Отсюда следует, что спирты являются сильно ассоциированными жидкостями, в которых, тем не менее, остается небольшая доля свободных молекул.

Повышение температуры приводит у спиртов к тем же последствиям, что и разведение (рис. 360). Это явление действительно

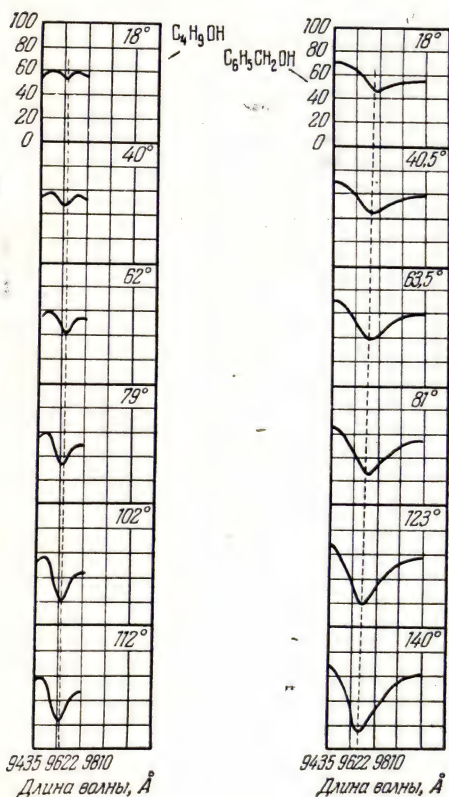


Рис. 360. Ассоциации между однотипными молекулами. Влияние температуры [266].

обусловлено ассоциацией, поскольку интенсивность полос, соответствующих связям СН, постепенно падает с разведением, и, наоборот, сохраняет примерно постоянную величину при изменении температуры, доказывая тем самым, что связи СН в рассматриваемом явлении не играют роли.

Аналогичные наблюдения были сделаны не только в отношении характеристических полос связи ОН, которые только что были рассмотрены, но и для всех остальных обертонов, и, само собой разумеется, для основной полосы. Свободные молекулы дают узкую полосу, ассоциированные — широкую. Первая смещается при достаточном повышении температуры, при переходе из жидкого в паровое состояние, при введении в молекулу двойных связей или же полярных групп и т. д. и приобретает сложную структуру у соединений, содержащих двойные связи, один или несколько галоидных атомов, близких к группе ОН, и т. д. Что же касается второй полосы, то ее положение и ее структура зависят в основном только от экспериментальных условий (от степени разведения, от температуры, наличия других групп в молекуле и т. д.), т. е. от характера ассоциаций, оказывающих возмущающее действие на колебание ОН.

В спектрах фенолов 1-й обертоном исследовала в Сорбонне Баруэн. При умеренных концентрациях (не выше нормальных) в четыреххлористом углероде, а также при температурах до -20°C наблюдается только тонкая полоса. Эта полоса смещается в длинноволновую сторону по сравнению с положением, которое она занимает в феноле, при введении в молекулу замещающей группы. Изменение зависит от соотношения между электрическим моментом радикала фенила и других заместителей (см. стр. 410, раздел, посвященный методу вариации заместителя). В отношении же интенсивности тонкой полосы можно указать, что при изменении температуры в пределах от -20 до $+70^{\circ}\text{C}$ молярный коэффициент поглощения растет и, по-видимому, стремится к предельному значению (фенол, *орто*- и *пара*-хлорфенолы).

Основную полосу изучали многие исследователи (Эррера и Молле, Басвел, Родебуш и Рой, Девис и Сюзерленд, Фокс и Мартин и др.). Внешний вид и положение этой полосы полностью изменяются при переходе от свободных молекул к ассоциированным. В первом случае полоса—узкая, во втором — широкая. В табл. 50 приведены данные, полученные Фоксом и Мартином [267] для растворов фенола в четыреххлористом углероде.

Таблица 50

Молярная концентрация	Узкая полоса ОН		Полоса ассоциированных молекул	
	максимум, μ	максимальный коэффициент поглощения	максимум, μ	максимальный коэффициент поглощения
0,174	2,771	130	2,95	33,8
0,087	2,769	154	2,89	23,8
0,0435	2,769	181	—	11,0
0,0145	2,769	208	2,92	—

Интенсивность узкой полосы *возрастает* с разведением, т. е. с количеством свободных молекул, в то время как интенсивность широкой полосы падает. Следует отметить, что на рис. 361 указаны значения поглощения в процентах, а не значения коэффициента поглощения, а это, само собой разумеется, изменяет всю картину явления. Полосы в области $3,25\ \mu$ относятся к бензольному кольцу.

По данным Станфорда и Горди можно указать на различную степень ассоциации изомеров гексилового спирта. Например, гексанол-3 в концентрированных растворах состоит, по-видимому, из двойных молекул, в то время как 3-метил-пентанол-1 и гексанол-1 содержат более высокие полимеры своих молекул.

Приведенные выше соображения могут быть непосредственно распространены на кристаллы. В тех случаях, когда основная полоса лежит около $3\text{ }\mu$, можно считать, что речь идет об ассоциированных группах ОН. Если же, напротив, эта полоса находится около $2,76\text{ }\mu$, то в молекуле имеются весьма слабые связи, а группы ОН колеблются почти так, как если бы они были совершенно свободными. Этот же критерий подходит и для обертонов. Все вышеизложенное показывает, что хотя исследования снижения частоты колебаний акцепторных групп (СН, NH, ОН, OD и т. д.) в результате наличия межмолекулярных связей весьма много-

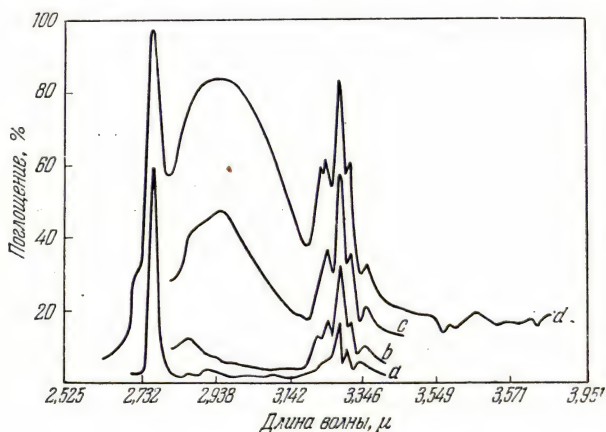
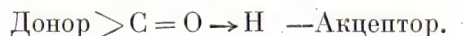


Рис. 361. Поглощение фенола, растворенного в четыреххлористом углероде при толщине слоя $1,29\text{ мм}$.
 a — $0,0145$; b — $0,0435$; c — $0,087$; d — $0,175$ моль/л [267].

численны, однако частоты донорных групп исследовались сравнительно редко. Клеман в Сорбонне изучил вслед за Горди смещение колебательной частоты донорной группы $\text{C}=\text{O}$ в различных соединениях (кетонах, сложных эфирах) в смеси с растворителями, способными к образованию молекулярной ассоциации типа



В спектрах таких неактивных доноров, как гексан или четыреххлористый углерод, никаких изменений частоты не наблюдается (рис. 362, a). В растворителях, содержащих активный водород, волновое число полосы поглощения карбонила изменяется на $10\text{--}20\text{ см}^{-1}$. Образование межмолекулярной келатной связи приводит к появлению новой полосы в длинноволновой части спектра; но фактически наблюдаемое явление сводится к простому смещению

одной полосы, обусловленному близостью полосы поглощения карбонильной группы к той, которая характеризует ассоциированные молекулы. Смещение этой полосы возрастает с увеличением степени разведения донора и, по-видимому, стабилизируется при высоком молярном разведении (1/20 моля). На рис. 362, б

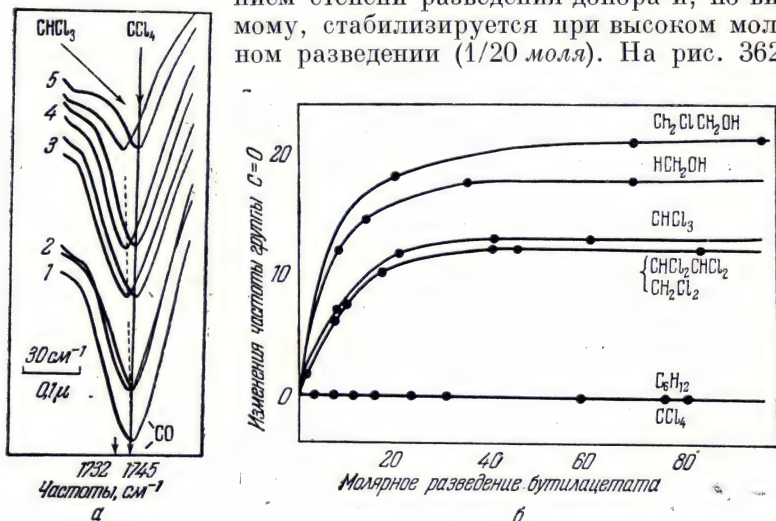


Рис. 362. а — Раствор бензилацетата в хлороформе и четыреххлористом углероде; б — изменение положения характеристической полосы $C=O$ в зависимости от растворения [268].

1 — чистый ацетат; 2 — 50% объемн.; 3 — 25% объемн.; 4 — 10% объемн.; 5 — 5% объемн.

показано изменение частоты группы CO в зависимости от разведения различных растворителей.

Данные, приведенные на этом рисунке, имеют промышленное значение и могут быть применены для определения процента ацетилирования ацетилцеллюлозных пленок по глубине характеристической полосы группы CO , поскольку интенсивность поглощения зависит от растворителя и от степени разведения.

Отметим, что обусловленное келатными связями образование колец, в которых атом водорода может быть замещен атомом металла, играет важную роль в применении протравок в красильном деле. Таким образом, исследование инфракрасных спектров должно дать возможность проследить за этими процессами.

б) Особо интересный случай представляют собой изомерные кселидины. Степень ассоциации этих молекул можно оценить, сопоставляя интенсивность полосы при $1,5 \mu$ в нормальном состоянии с интенсивностью полосы слоя жидкости такой же толщины, разведенной в четыреххлористом углероде (в слое толщиной 10 см).

Чем значительнее расхождение между данными обоих опытов, тем больше имеется ассоциированных молекул. В случаях, когда группа NH_2 заключена между двумя группами CH_3 (в положении 1, 3, 2), последние в значительной мере препятствуют ассоциации групп NH_2 соседних молекул. Пространственные затруднения сводятся к минимуму в положении 1, 3, 5, чем и объясняются заметные расхождения в глубине обеих кривых на рис. 363.

К аналогичным выводам приводят исследования замещенных фенолов (работы Томсона и сотрудников). На рис. 364 показаны

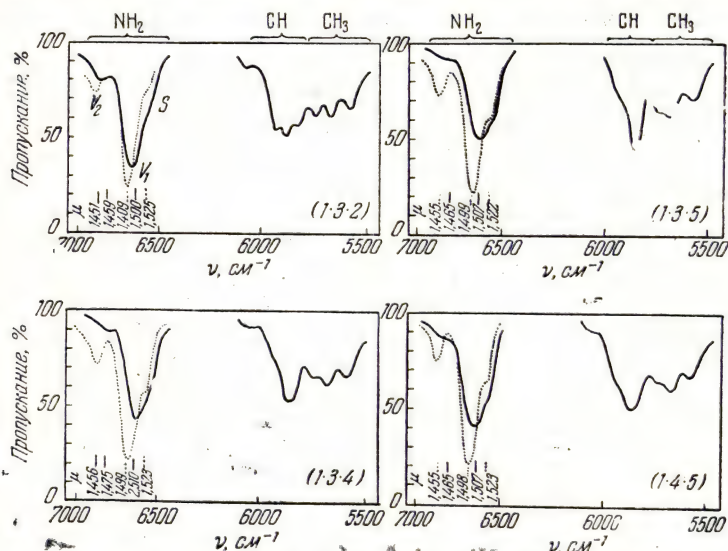


Рис. 363. Ассоциация между «однотипными» молекулами (изомеры ксилитина) [269].

спектры *пара*-замещенных фенолов, обладающих в разбавленном растворе тонкой полосой около 3615 см^{-1} , а в твердом состоянии широкой полосой в пределах $3200\text{—}3250\text{ см}^{-1}$. При наличии заместителя в положении *орто* тонкая полоса имеет сходную структуру, широкая же полоса смещается в сторону больших частот. Если в молекуле имеются две соседние группы OH , то в слабом растворе наряду с полосой 3615 см^{-1} наблюдают и другую полосу около 3450 см^{-1} . Последняя часто сохраняется и при переходе вещества в твердое состояние, впрочем, в последнем случае наличие двух групп OH полностью изменяет форму широкой ассоциативной полосы (рис. 364, спектры 5—10). Эти данные очень важны для определения структуры синтетических смол, спектры которых имеют во всем диапазоне, а особенно в области 3 м , те же общие характеристики, что и фенолы. Положение ассоциативной полосы зави-

сит от расстояния между атомами кислорода и водорода, которые образуют водородную связь; оно не обязательно должно быть одинаковым у смолы и у исходного фенола (рис. 365). Может оказаться, что возникновению молекулярных ассоциаций препятствуют не только «габаритные» размеры, но и тормозящее влияние некоторых групп. Например, Ландсберг указывает, что наличие гало-

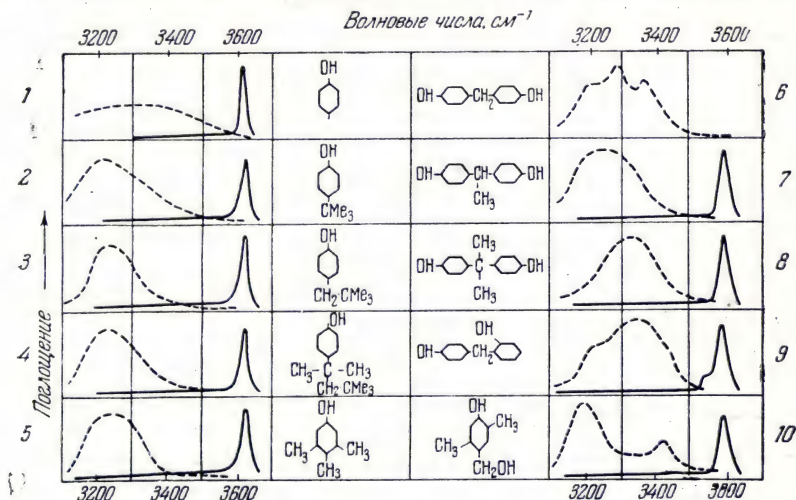


Рис. 364. Спектры поглощения фенолов в твердом состоянии и в растворах в CH_3OH [270].

1 — фенол, 2 — *пара*-*трет*-бутилфенол; 3 — *пара*-*трет*-амилфенол; 4 — *пара*-*трет*-октилфенол; 5 — триметил 3,4,5-фенол; 6 — дигидрокси-4-4'-дифенилметан; 7 — ди-*пара*-фенолил-1,1-этан; 8 — ди-*пара*-фенолил-2,2-пропан; 9 — дигидрокси-2-4-дифенилметан; 10 — диметил-2,5-гидроксиметил-4-фенол.

идного атома в положении *орто* препятствует возникновению ассоциаций, тогда как они могут возникать в *мета*-или *пара*-галоидных производных фенола, а также в *орто*-, *мета*- или *пара*-креозолах. В первом случае наблюдают узкую, а во втором широкую полосу, смещенную по отношению к предыдущей. Наличие полосы OH в спектре *орто*-хлор- или *орто*-бромфенолов не является, по-видимому, доказательством отсутствия внутреннего цикла. Поскольку такие выводы были сделаны на основании спектров комбинационного рассеяния, было бы интересно их сопоставить с инфракрасными спектрами поглощения. Исследовав область 1-го обертона колебания OH, Баруэн нашла, что группа CH_3 в положении *орто* препятствует возникновению ассоциаций. Наоборот, в положении *пара* этот заместитель слишком отдален и не может оказывать влияния на ассоциативную полосу. Отсюда следует, что общий вывод Ландсберга оправдан, однако нужно уточнить тормозящее влияние различных групп.

Количественные определения интенсивности полос связаны с существенными трудностями, и поэтому в данной области имеется пока лишь ограниченный экспериментальный материал. Вернью [264] на основании результатов измерения основного колебания, а также 1-го и 2-го обертонов группы ОН при концентрациях, близких к $0,5 C_L$ (C_L — молярная концентрация чистой жидкости), указала следующие значения:

Спирты	Метиловый	Этиловый	Пропиловый	Гептиловый
Интенсивность	0,205	0,195	0,205	0,200

Средняя интенсивность равна, таким образом, 0,201 при погрешности не свыше 3% (что не превышает погрешности, допустимой при измерении интенсивностей в спектрах).

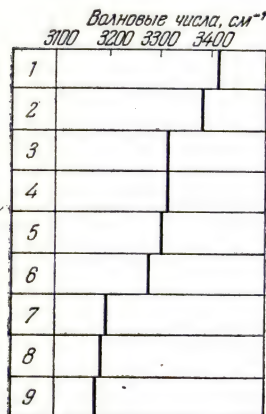
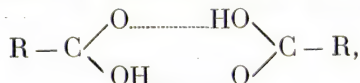


Рис. 365. Положение ассоциационной полосы ОН для фенольных смол [271].

1 — ксиленольный новоллак № 1; 2 — ксиленольный новоллак № 2; 3 — *пара*-амил-трет.-фенолрезольный новоллак; 4 — α -фенил-этил-фенольный новоллак; 5 — фенольный новоллак; 6 — дифенилолпропановый новоллак; 7 — *пара*-октил-трет.-фенольный новоллак; 8 — *пара*-амил - трет.-фенольный новоллак; 9 — *пара*-амил-трет.-фенольный новоллак.

При изменении концентраций все рассмотренные спирты дают минимум и максимум поглощения, аналогично тому, что имеет место при изменении электрического момента в функции концентрации (рис. 366).

в) В спектрах *жирных кислот* (в обычном состоянии) не наблюдают никаких полос, которые можно было бы отнести к группе ОН. Колебания $C=O$ должны были бы привести к одновременному появлению интенсивных полос как в спектре комбинационного рассеяния, так и в инфракрасном спектре поглощения. Между тем в данном случае между обоими явлениями имеет место чередование со значительным расхождением между наблюдаемыми частотами (1730 см^{-1} в спектрах поглощения и 1650 см^{-1} в спектрах комбинационного рассеяния). Объяснение этого явления следует искать в возникновении цикла



в котором участвуют две молекулы. Согласно этой схеме, ни колебания ОН, ни колебания $C=O$ не являются свободными. Такая циклическая форма с центром симметрии объясняет чередование между комби-

национным рассеянием и поглощением, причем единственно активными относительно первого являются симметричные колебания, а относительно второго — только антисимметричные колебания.

При повышении температуры или достаточном разведении кислоты в растворителе, с которым кислота не образует молекулярных ассоциаций, с одной стороны, наблюдают повторное появление характеристических полос колебания O—H, а с другой, — совпадение между спектрами комбинационного рассеяния и спектрами поглощения в отношении колебания C=O. Таким образом, например, получают интенсивный и узкий максимум при 2,8 μ , что указывает на наличие свободных групп OH, вполне отличимых от групп OH, ассоциированных в виде цепочки (случай спиртов), которые дали бы широкую полосу около 3 μ . Следует лишь иметь в виду, что в некоторых случаях для разрушения таких ассоциаций может потребоваться довольно значительное повышение температуры, поскольку уксусная кислота в парообразном состоянии при 130° C находится, например, еще в виде димера. Отсюда следует,

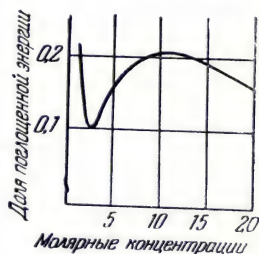
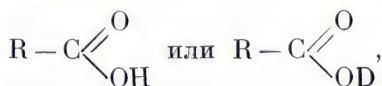


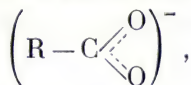
Рис. 366. Интенсивность 2-го обертона полосы OH метилового спирта, растворенного в четыреххлористом углероде [264].

что формулу $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{OH}$, обычно принятую для отображения кислотной группы, изменять не приходится. Однако формула эта справедлива лишь в том случае, когда молекулы друг от друга изолированы. Аналогичные соображения приложимы также и к «тяжелым кислотам», в которых колебания группы O—D уже не свободны (см. рис. 198, стр. 322).

Поэтому, если общая формула кислоты имеет вид



то в спектре будут наблюдаться не только характерные колебания углеродной цепи R, но и частоты цикла, возникшего в результате ассоциации двух молекул. Для получения характерного спектра придется обратиться к ионизованной карбоксильной группе



которая, например, содержится в солях металлов.

Итак, совместное рассмотрение инфракрасных спектров поглощения и спектров комбинационного рассеяния позволяет проанализировать поведение карбонильной и карбоксильной групп, а также выяснить наличие ассоциаций молекул.

Таблица 51

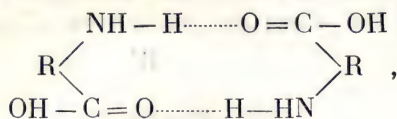
Характер соединения	Область от 1350 до 1850 см ⁻¹	
Альдегиды, сложные эфиры, кетоны	Интенсивная инфракрасная полоса, соответствующая интенсивной и поляризованной линии комбинационного рассеяния около 1730 см ⁻¹	Свободное колебание C=O
Хлориды, бромиды и иодиды	То же, причем частота оказывается несколько выше	То же
Жирные или ароматические кислоты, тиокислоты в обычном состоянии	Инфракрасная полоса без соответствующей линии комбинационного рассеяния	Возмущенное колебание C=O (цикл)
Жирные кислоты, разведенные в растворителе, который не образует с ними ассоциаций, или же нагретые до достаточно высокой температуры	Соответствие между поглощением и комбинационным рассеянием, как в случае альдегидов, сложных эфиров и т. д.	Свободное колебание C=O
Соли органических кислот	Две интенсивные инфракрасные полосы, которые могут соответствовать двум линиям комбинационного рассеяния (поляризованной и деполяризованной)	Отсутствие колебания C=O, резонанс между валентными связями двух атомов кислорода

Приведенные в табл. 51 выводы могут получить непосредственное практическое применение к столь важным с точки зрения биологии *аминокислотам*. Если ограничиться только простейшими из аминокислот — гликоколом и аланином, то можно показать, что в некоторых случаях (например, в обычном твердом состоянии) кислота представляется как соль гидрогения

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{O} \end{array} \text{H}$ и что между валентными связями обоих атомов кислорода имеет место резонанс. В то же время в других условиях (в кислой среде, например, в состоянии хлоргидрата) опять появляется формула карбоксила, свободного или связанного в молекулярных ассоциациях.

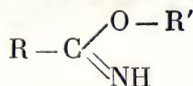
Как уже указывалось ранее, такие ассоциации могут создаваться не только карбоксильными группами двух различных

молекул, но могут возникать и за счет образования циклов между атомами водорода аминогруппы и карбоксильной группой другой молекулы

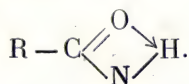


не говоря уже о возможном возникновении внутренних циклов в одной и той же молекуле, например в случае аминокислот с длинной цепочкой.

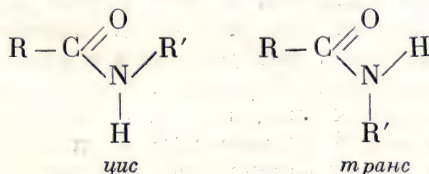
г) *Структура амидов* также выдвигает проблемы, которые могут быть успешно разрешены путем исследования инфракрасных спектров. Мы видели уже (см. стр. 370), что одна из таутомерных форм должна быть исключена вследствие отсутствия полос, характеризующих связь OH. В то время как в иминоэфире



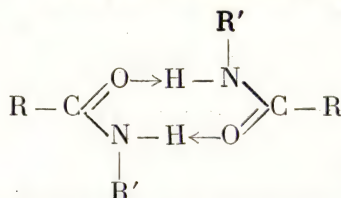
полосы, относящиеся к связи N—H, обладают большой интенсивностью, у амидов такие полосы в ближней части инфракрасного спектра, наоборот, слабы. Для объяснения возмущения связи N—H М. и Р. Фрейманн приняли формулу с внутренней келатной связью типа



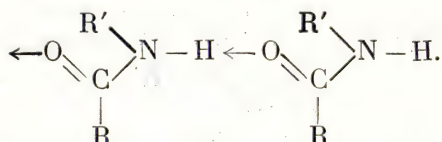
Как уже видно было из рис. 215 (стр. 336), Басвел и др. [150], работая с большой дисперсией в области около 3 μ , показали, что колебания однозамещенных амидов свидетельствуют о весьма сложной структуре молекул; в спектре наблюдаются три максимума при 2,9, 3 и 3,2 μ . В процессе разведения оба последних максимума ослабевают, а первый усиливается за счет освобождения молекулярных связей ассоциаций, образованных группами N—H. Этот опыт показывает, что от гипотезы внутримолекулярных ассоциаций приходится отказаться. У *n*-замещенных амидов, по-видимому, существуют два привилегированных положения атомов водорода по отношению к кислороду



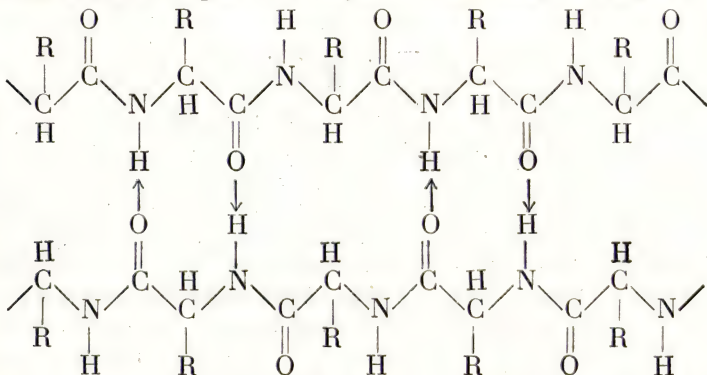
Полоса у $3,20\ \mu$, очевидно, относится к циклу, образованному ассоциацией двух молекул и возможной лишь при наличии изомеров *транс*. Эту полосу отдельно находят у дикетопиперазинов, в которых атом водорода находится в γ -положении *транс*:



В случае формы *цис* полоса у $3\ \mu$ относится к колебанию N—H с простой водородной связью

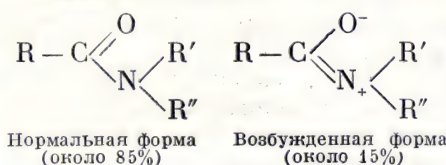


Многие авторы (Эллис и Бат, Басвел, Доунинг, Кребс и Родебунш) подтвердили уже отмеченную тесную связь между спектрами белков и спектрами однозамещенных амидов, а это натолкнуло их на предположение о наличии водородных связей между группами NH и CO в параллельно расположенных пептидных цепях

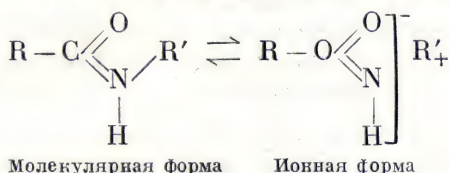


Впрочем, наличие полосы при $3,20\ \mu$ свидетельствует о возможности образования пептидной связи с формой *транс*, что усложняет явления. До сих пор, пользуясь классическими обозначениями, мы записывали двойную связь в виде C=O. Согласно недавним исследованиям Ленормана, для объяснения аномалии в спектрах замещенных амидов и их солей, а также аналогии между спектрами солей органических кислот была введена гипотеза о резонансе между валентными связями, которыми углерод

связан с кислородом и с группой NH. В таком случае двузамещенный амид будет обладать мезомерной структурой вытекающей из предельных форм:



Однозамещенные амиды, по Ленорману, представляют собой более сложный случай ввиду возможности сосуществования форм *цис* и *транс*. Существует, однако, также равновесие между двумя следующими молекулярными структурами:



Исследование инфракрасных спектров сразу же показывает в силу исчезновения полосы 5,8 μ , характерной для двойной связи C=O, и замены ее двумя полосами у 6,40 и 7,10 μ , связанными с другим максимумом около 11 μ , что *классические представления о строении амидов подлежат пересмотру*.

Эти выводы представляют существенный интерес как с чисто биологической, так и с технической точки зрения. Например, спектры полиамидов почти полностью совпадают со спектрами различных видов амидов, от которых они происходят.

Ричардс и Томсон [270] опубликовали весьма подробное исследование амидов, растворенных в диоксане, хлороформе и т. д., в жидком или твердом состоянии (паста, изготовленная на основе «нужоля»). Мы не можем дать подробное изложение сделанных этими авторами выводов, которые подчас отличаются от выводов более ранних исследователей. Мы хотим лишь обратить внимание на интерес, представляемый поляризованным инфракрасным излучением с точки зрения отнесения колебаний к различным полосам поглощения. Томсон и Мани считают, что полосы у 1655 и 3250 см^{-1} относятся к валентным колебаниям C=O и N—H. Эти полосы при некотором положении поляризатора весьма интенсивны, в то время как полоса 1545 см^{-1} , относимая к деформационным колебаниям N—H, оказывается слабой. При вращении поляризатора соотношение интенсивностей изменяется. Такой метод особенно интересен для исследования полиамидов типа нейлона, в которых имеет место ориентация молекул.

Работая также с поляризованным излучением, Крукс на примере игл ацетанилида, удлинённых вдоль оси b с плоскостью (100), показал, что интенсивность большинства полос поглощения проходит через некоторый максимум, когда излучение поляризовано вдоль оси b . Впрочем, у полосы 759 см^{-1} , относящейся к колебанию бензольного кольца, максимум наблюдается вдоль оси c . Отношение максимума и минимума оптических плотностей различных полос позволило установить расчетным путем, что бензольное кольцо наклонено примерно на 20° по отношению к плоскости (001) и что каждая из проекций на плоскость (100) связей $\text{N}-\text{H}$ и $\text{C}=\text{O}$ имеет по отношению к оси b наклон в 30° . Связь $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}$, по-видимому, образует небольшой угол с осью a . Эти выводы согласуются с данными рентгеноструктурного анализа.

В заключение можно сказать, что структура амидов еще не выяснена до конца. Исследования в инфракрасной области спектра показывают, что следует *одновременно* учитывать наличие таутомерных форм, изомерных молекул и водородных связей. Отсюда видно, что задача эта крайне сложна.

д) В результате обширных исследований многих химических веществ Мекке с сотрудниками, Пригожин и др., не входя в теоретическое рассмотрение природы водородной связи, показали, что по коэффициенту поглощения ассоциативной инфракрасной полосы можно определить число молекул, которые входят в данные ассоциации. В качестве примера мы рассмотрим фенол, который дает узкую полосу поглощения OH при 9680 Å , характерную для неассоциированных молекул, а при 9900 Å —широкую полосу, связанную с ассоциациями молекул.

Коэффициент поглощения ϵ_c в максимуме (9680 Å), выраженный в единицах экстраполированного значения коэффициента поглощения, соответствующего бесконечному разведению, немедленно позволяет определить долю α неассоциированных молекул.

В зависимости от концентрации в комплексах будет ассоциироваться по две или по несколько молекул. Допускают, что явление ассоциации не зависит от числа n участвующих в нем молекул. Если обозначить через c концентрацию, через α_n долю молекул с одной ассоциацией на n молекул, а через K_c константу равновесия, то получим следующие зависимости:

$$\alpha c \frac{\alpha_n}{n} = K_c \frac{\alpha_{n+1}}{n+1}; \quad \alpha_n = n\alpha \left[\frac{\alpha c}{K_c} \right]^{n-1}.$$

Значения для фенола при комнатной температуре представлены в табл. 52. Можно видеть, что при разведении 1:200 довольно хорошо соблюдается следующая зависимость:

$$K_c = \frac{\alpha c}{1 - \gamma \alpha} = 0,430 \text{ моль/л.}$$

Таблица 52

c , моль/л	$cm^2/\text{моль}$	%	K_c , моль/л
0	$0,825 \cdot 10^{-4}$	100	—
0,0375	0,701	84,9	0,410
0,075	0,618	74,9	0,420
0,15	0,509	61,7	0,430
0,3	0,383	46,4	0,436
0,75	0,227	27,7	0,434
1,5	0,139	17,0	0,429
3	0,083	10,0	0,442
6	0,044	5,3	0,416

Такие определения требуют очень небольшого количества вещества (всего несколько граммов) и могут применяться на той же полосе 9680 Å или на иных полосах ОН к исследованию любых спиртов и соединений, содержащих группу ОН. В результате можно получить данные о характере образования ассоциаций, т. е. об образовании циклов или цепей.

Можно также получить, если не вполне точные данные, то по крайней мере порядок величины для энергии водородной связи (теплоты ассоциации). Мекке, например, действует в следующем порядке: он устанавливает вначале, что полоса, действительно, носит ассоциативный характер, и проверяет результаты измерений на ряде гомологов в сильно разведенных растворах, чтобы убедиться в применимости закона Беера; при этом он внимательно следит за отсутствием наложения ассоциативной и неассоциативной полосы. Далее, Мекке измеряет при различных значениях температуры T_1 , T_2 и т. д. коэффициенты экстинкции ϵ , соответствующие различным концентрациям c . В таком случае средняя энергия ассоциации \bar{W} может быть выражена уравнением

$$4,573 [(lg \epsilon_c)_2 - (lg \epsilon_c)_1] = \bar{W} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right].$$

В табл. 53 приведены данные об энергии ассоциации некоторых спиртов (в ккал).

Согласно изложенному наличие широкой полосы может быть вызвано наличием разных видов ассоциаций, в которые входят по две, три и т. д. молекул. При этом каждая из указанных групп будет иметь частоту, близкую к частоте других групп. Согласно толкованию Бозра и Магат [272], это расширение вызвано колебаниями молекул вокруг вполне определенного положения (либрациями) в агрегате, образованном из жидкости с квазикристаллической структурой. Изменения концентрации влекут за собой

Таблица 53

Спирт	Растворитель	Энергия ассоциации
Метанол	CCl_4	$4,72 \pm 0,09$
То же	C_6H_6	$3,67 \pm 0,04$
Бензойный спирт	CCl_4	$4,60 \pm 0,2$
Трет.-бутиловый спирт	CCl_4	$5,3 \pm 0,5$
То же	C_6H_6	$4,45 \pm 0,08$

изменения возможности либрации, в результате чего нарушается внешний вид рассматриваемой полосы. К обеим этим точкам зрения нам придется вернуться при толковании спектра поглощения воды.

2. *Структура воды.* Известно, что вода, которая является одной из наиболее распространенных и лучше всего изученных жидкостей, все еще дает поводы для многочисленных споров отно-

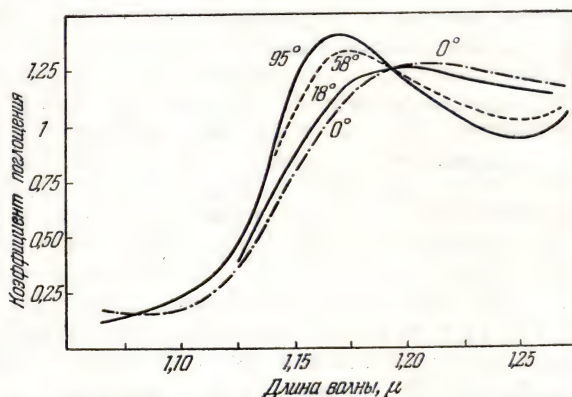


Рис. 367. Зависимость поглощения воды (в жидком состоянии) в ближней инфракрасной области от температуры [274].

сительно своей структуры. Задача эта отнюдь не нова, но, несмотря на весьма разносторонние исследования, еще не решена окончательно и в настоящее время. Отметим вкратце помощь, которую может оказать в данной области исследование инфракрасных спектров.

Вода (в жидком состоянии) является аномальной жидкостью: ее плотность проходит через хорошо известный максимум около 4°C , минимум ее теплоемкости наблюдается около 30° , существует минимум вязкости в функции давления (при постоянной температуре) и т. д. Было отмечено также, что точка кипения воды

и точка плавления льда расходятся с аналогичными константами для трехатомных молекул, которым в равной мере можно приписать нелинейную треугольную структуру, как, например, для H_2S , H_2Se , NO_2 , SO_2 и т. д. В результате пришлось допустить, что жидкая вода не может состоять исключительно из равномерно и однородно распределенных молекул H_2O (в водяном паре, напротив, подавляющее большинство молекул соответствует этой формуле). В жидкой воде имеются ассоциации молекул, которые изменяются в зависимости от температуры, условий растворения и т. д. Объяснения о природе этих ассоциаций, как читатель увидит из дальнейшего, расходятся. Природа исследуемой воды носит определенный характер лишь в тех случаях, когда экспериментальные условия строго определены.

Еще в 1925 г. Коллинс [273] констатировал, что положение и интенсивность полос поглощения воды в коротковолновой части инфракрасного спектра (полосы 0,77, 0,84, 1,22 и 1,45 μ) изменяются с температурой (рис. 367). Многочисленные исследования также подтвердили непрерывное изменение положения полос поглощения воды, как на это указывает табл. 54 [274] (рис. 368 и 369).

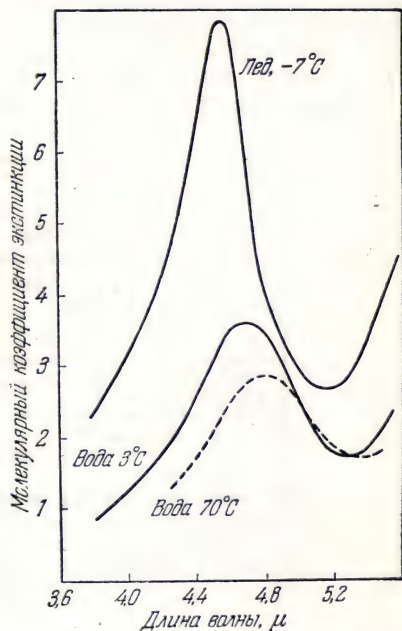


Рис. 368. Поглощение воды и льда [274].

Таблица 54

	Вода, °C			Лед, °C
	60	19	3	—9
Полоса у 3 μ , см^{-1}	3426	3395	3382	3256
	70	21	3	—7
Полоса у 4,7 μ , см^{-1}	2092	2128	2146	2222
	70	20	3	—8
Полоса у 6 μ , см^{-1}	1642	1646	1649	1644

С другой стороны, Боштер и Эррера, Фокс и Мартин и др. показали, что при растворении воды в таких неполярных растворителях, как сероуглерод или четыреххлористый углерод, полоса у $3\ \mu$ смещается в коротковолновую сторону спектра с образованием двух отдельных максимумов при 3705 и $3614\ \text{см}^{-1}$ (рис. 370).

В таких условиях эти полосы занимают место, близкое к тому, которое наблюдается для водяного пара. Поэтому можно с большой достоверностью сказать, что в данном случае речь

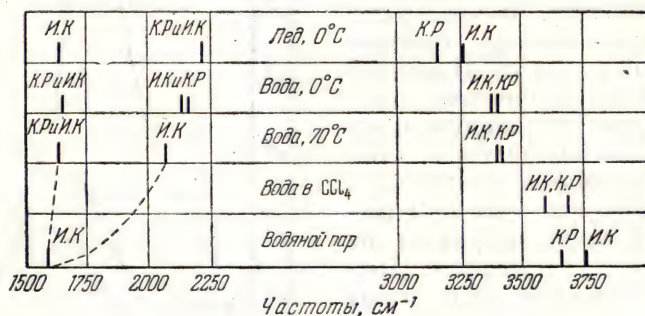


Рис. 369. Положения и интенсивности линий комбинационного рассеяния (к. р.) и инфракрасных полос (и. к.) поглощения воды в жидком, твердом, парообразном состоянии, а также воды, растворенной в четыреххлористом углероде [274].

идет о свободных молекулах воды (небольшие различия в частотах обусловлены действием соседних молекул растворителя, число которых ввиду слабой растворимости воды весьма велико по сравнению с числом молекул воды). Две наблюдаемые частоты соответствуют двум видам валентных колебаний трехатомной нелинейной молекулы (см. рис. 316). Деформационное колебание имеет частоту, близкую к $1640\ \text{см}^{-1}$, а полоса около $4,7\ \mu$ ($2127\ \text{см}^{-1}$) представляет собой составную частоту деформационного колебания и вибрации с волновым числом около $600\ \text{см}^{-1}$ для льда и около $500\ \text{см}^{-1}$ для воды. Частота $500\text{--}600\ \text{см}^{-1}$ соответствует неполному (заторможенному) вращению молекул или же их групп в обе стороны от равновесного положения. Эта частота изменяется с температурой и постепенно уменьшается до нуля, когда в парообразном состоянии уже ничто не препятствует полному вращению молекул. Это приводит к исчезновению полосы в спектре комбинационного рассеяния и совпадению ее с полосой деформационного колебания (см. рис. 369). Такое объяснение сохраняет силу при истолковании низкочастотной полосы с точки зрения межмолекулярных взаимодействий. В подтверждение этой гипотезы отмечают, что полоса смещается до $350\ \text{см}^{-1}$ в случае D_2O

(отношение волновых чисел для H_2O и $\text{D}_2\text{O} = \sqrt{\frac{\text{D}}{\text{H}}}$) и исчезает при растворении легкой или тяжелой воды в диоксиде.

Для объяснения изменений инфракрасных спектров воды и других их аномалий было выдвинуто предположение о существовании полимеров типа $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{O})_3$, и т. д., каждый из которых обладает различными физическими константами и, в частности, характерным инфракрасным спектром поглощения. В зависимости от условий опыта пропорция таких гидролей в смеси изменяется, что и должно объяснить изменение инфракрасных спектров поглощения. По данным Рао, содержание различных гидролей имеет значения, приведенные в табл. 55.

Опыты, проведенные для выявления различий между спектрами свежеприготовленной или давно приготовленной из пара воды, не привели ни к каким результатам. Одно время считалось также, что в воде, приготовленной из льда, должно содержаться повышенное количество полимеров. Это предположение не было, однако, подтверждено исследованием инфракрасных спектров.

При комнатной температуре в (жидкой) воде содержится, по-видимому, лишь незначительная доля моногидроля. Отсюда, по данным Боштера и Эррера, вытекает, что ни в жидкой воде, ни во

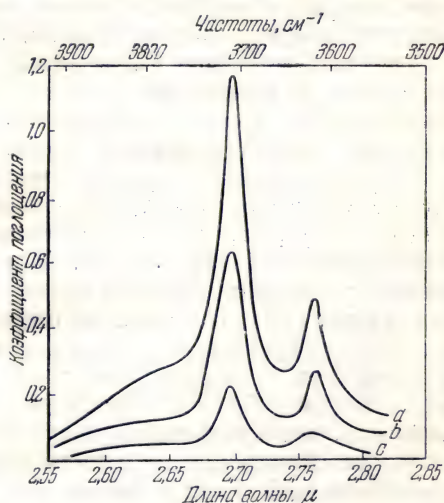


Рис. 370. Поглощение инфракрасного излучения в воде, растворенной в четыреххлористом углероде (с поправкой на собственное поглощение растворителя) при $18,3^\circ\text{C}$:

а — при насыщении 100%; б — при 54,7%;
с — при 18,2% [275].

Таблица 55

	H_2O		$(\text{H}_2\text{O})_2$		$(\text{H}_2\text{O})_3$	
	%	моли	%	моли	%	моли
Лед	0	0	41	—	59	—
Вода, 0°C . . .	19	10,5	58	16,1	23	4,2
Вода, 38°C . .	29	16,1	50	13,9	21	3,9
Вода, 98°C . .	36	20	51	14,2	13	2,4

льду не следует пытаться искать основные колебания молекулы водяного пара. Исходя из моногидроля, некоторые авторы считали, что можно даже с тригидролем получить шестичленный цикл, образующий элементарную кристаллическую ячейку льда.

Слабость гипотезы о существовании гидролей заключается в том, что для объяснения всякой новой аномалии всегда возможно допустить наличие ассоциаций нового типа. Тем не менее, понятие о гидролях, имеющее упрощенный характер, является довольно наглядным и может, по крайней мере в первом приближении, объяснить не только наблюдаемые инфракрасные спектры, но и другие аномалии жидкой воды. За последние годы возникла и получила развитие другая теория, почти полностью основанная на рентгеноструктурных исследованиях.

Предполагают, что вода в жидком состоянии обладает квазикристаллической структурой, в которой каждая молекула H_2O связана с четырьмя другими молекулами. Гидролей как определенных химических веществ, по-видимому, не существует; распределение и ориентация молекул в жидкой среде остаются аналогичными тем, которые имеют место в кристалле (Бернал и Фоулер). Таким образом, согласно афоризму Ленгмюра, всякая жидкость, как и весь океан, могут быть уподоблены одной большой молекуле. Изменение плотности объясняют наличием нескольких разновидностей воды с более или менее конденсированной квазикристаллической структурой совершенно так, как это имеет место, например, при переходе от кварца к тридимиту. Что же касается конкретно интересующего нас вопроса, то наряду с относительно свободными молекулами H_2O , характеризующимися тонкой полосой, о которой уже было упомянуто выше, следовало бы рассмотреть либрации как молекулярных комплексов вокруг определенного положения, так и самих молекул внутри комплексов (Бозер и Магат). Именно таким путем можно объяснять существование широких полос, располагающихся в различных областях спектра, в зависимости от условий, в которых могут происходить такие колебания.

Можно отметить, что обе теории, основанные на гипотезе о полимерах или о наличии квазикристаллической структуры, не обязательно противостоят друг другу коренным образом. Можно, например, эти теории согласовать, допуская наличие гипотетического пентагидроля. В таком случае вновь получится симметрия, ранее найденная с помощью рентгеноструктурного анализа. Можно, впрочем, указать, что последний не определяет ни положения атомов водорода в кристаллической решетке, ни наличия атомных группировок, которые входят в состав химических формул. В таком соединении, как хлористый натрий, рентгеноструктурный анализ указывает положение, занимаемое ионами хлора и натрия, но не дает определения молекул $NaCl$. Есть осно-

вание считать, что в общем виде здесь имеет место нечто общее с жидкой водой, причем флуктуации временных группировок молекул могут быть более или менее близко увязаны с упрощенной теорией полимеров.

Многочисленные исследования были посвящены влиянию на инфракрасный спектр воды растворенных в ней солей. Напомним вкратце ряд данных, относящихся, во-первых, к интенсивности поглощения, а во-вторых, к положению максимумов.

Состояние ассоциации молекул воды, содержащей в растворе соли, может изменяться двояким путем: может иметь место либо деполимеризация молекул воды или ослабление связей в квазикристаллической структуре, либо связывание молекул с ионами, т. е. образование гидратов. Вопрос представляется, таким образом, крайне сложным, поскольку оба эти эффекта оказывают на интенсивность поглощения противоположное влияние. Уже давно было замечено, что растворение в воде сильно гигроскопических солей может привести к ослаблению в некоторых частях спектра собственного поглощения растворителя. По данным уже довольно старого исследования, водный раствор CaCl_2 при концентрации 5,3 *N* представляется более прозрачным, нежели чистая вода в областях 0,9—1 μ и 1,05—1,2 μ . В растворах MgCl_2 наблюдают с некоторыми вариациями сходное явление в интервале 1,0—1,1 μ . В отличие от того, что имело место для CaCl_2 , вода в этом случае поглощает слабее, нежели солевой раствор. В области между 1,1—1,22 μ происходят обратные явления, а в области между 1,22—1,24 μ вода снова лучше пропускает инфракрасное излучение, чем раствор. В свое время эти явления объясняли тем, что образующиеся гидраты обладают меньшей поглощающей способностью, нежели чистая вода. Истинное объяснение, конечно, менее просто, как мы могли в этом убедиться выше.

Обычно растворение какой-либо соли придает инфракрасным полосам воды более резкие очертания и увеличивает максимальный коэффициент экстинкции. Явление это использовали Зурман и Брейер [275] для вычисления эффекта деполимеризации, выражаемого величиной $\frac{C_0 - C}{C}$, где C_0 и C — концентрации полимеров в чистой воде и в растворе. Если предположить, что в водном растворе КJ не существует больше полимеров, то получают кривые, приведенные на рис. 371.

Второй наблюдаемый эффект относится к положению максимумов поглощения. В отношении солей, не образующих гидратов, теория полимеров утверждает, что наблюдаемое в растворе смещение обусловливается изменениями степени ассоциации молекул воды.

Если принять гипотезу квазикристаллической структуры, то последняя окажется тем более совершенной и тем шире применимой,

чем ниже будет температура. Ионы в водной среде оказывают действие, зависящее от их поляризующей способности, кото-

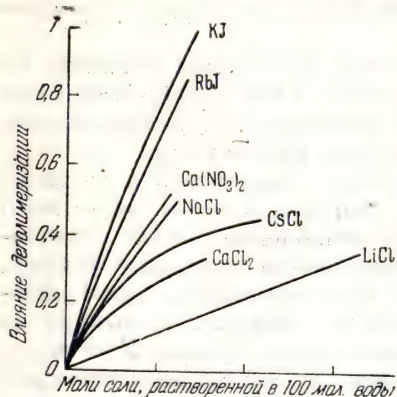


Рис. 371. Влияние солей на деполимеризацию воды [275].

рую можно определить как отношение между ионным зарядом и ионным радиусом. При равных зарядах наиболее крупные ионы будут оказывать на структуру решетки более сильное возмущающее действие, нежели ионы малых размеров. Теория предусматривает также, что влияние растворения должно приближаться к влиянию температуры.

В работе Вильямса и Миллета [276] приведены для каждого аниона и различных катионов смещения полос поглощения воды при 1,46, 1,79, 1,96, 3,0, 4,7 и 6,1 μ (рис. 372). Положение мак-

симумов изображается расположением соответствующих треугольников по высоте, а неопределенность (неточность) положения

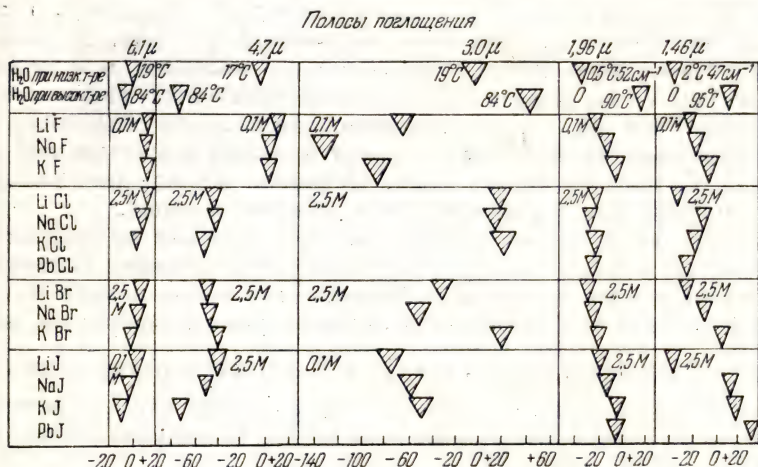


Рис. 372. Смещение максимумов поглощения водных растворов и воды [276].

максимумов характеризуется шириной оснований этих треугольников. Из 20 последовательностей 14 оказываются в согласии с предсказаниями теории, 3 последовательности расходятся с теорией, а 3 остальные лишены определенного характера.

В другой таблице, где постоянными являлись катионы, а изменялись анионы, 16 смещений соответствуют теории, 1 смещение направлено в обратную сторону, а 1 смещение не дает возможности сделать никаких определенных выводов.

До сих пор еще не удалось четко объяснить, почему при повышении температуры или при растворении солей частоты одних полос возрастают, а некоторых других — снижаются.

Углубленное исследование полос поглощения, которые могут быть отнесены к воде, позволяет выявить характер связи последней с веществами. Для этой цели по методике, предложенной различными авторами, используется положение некоторых максимумов, расположенных между видимой частью спектра и областью 3μ и представляющих собой либо основные валентные колебания ν_1 и ν_2 , либо обертоны или комбинационные частоты от ν_1 , ν_2 и деформационного колебания ν_3 (см. рис. 321). Примерные положения полос следующие:

Таблица 56

	Ассоциации молекул	ν_1	ν_2	$\nu_1 + \nu_3$, $\nu_2 + \nu_3$	$\nu_1 + \nu_2$, $2\nu_1$ или $2\nu_2$	$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, $\nu_3 + 2\nu_2$, $\nu_3 + 2\nu_1$	$3\nu_1$, $3\nu_2$
Вода, (жидкая) μ . . .	3,40	2,90	2,79	1,96	1,45	1,28	0,98
Водяной пар (средняя часть полосы), μ . .	—	2,74	2,66	1,87	1,38	1,13	0,94

Каждый раз, когда при измерении обнаруживаются длины волн, близкие к длинам волн водяного пара, можно сделать заключение, что вода находится в состоянии мономера. По мере обнаружения полос при больших длинах волн можно вывести заключение, что молекулы воды становятся все менее и менее свободными. Например, из трех максимумов поглощения сахарозы при 1,44, 1,51, 1,58 μ первый указывает на наличие жидкой воды, а два остальных — на присутствие воды в более связанном состоянии. Наличие в спектре пентаэритрита одной-единственной полосы при 1,55 μ свидетельствует о наличии только сильно связанной воды. Берилл обладает двумя максимумами при 2,71 и 2,78 μ , близкими к максимумам водяного пара. Максимум при 1,398 μ , обнаруженный Ю Та [269] в спектре брукита $Mg(OH)_2$, указывает на большую степень свободы колебаний группы OH.

Работа, которую выполнила Луифер [192] в Сорбонне позволяет классифицировать в зависимости от положения одной из

полос различные вещества в порядке возрастания степени связанности воды: берилл (1,40 μ), топаз (1,41 μ), анализин (1,42 μ), гейландит (1,44 μ), мезотип (1,44 μ), апофилит (1,44 μ), семиводный сернокислый цинк (1,46 μ), сернокислый кадмий с 8/3 молекулы H_2O (1,47 μ). Пятиводная сернокислая медь дает две области поглощения 1,31 и 1,41 μ и около 1,46 μ , свидетельствуя, таким образом, о наличии у кристаллизационной воды двух различных связей. При исследовании с большой дисперсией полоса 1,40 μ берилла указывает на наличие у этого вещества вращательной структуры.

Из вышеизложенного следует, что вода в жидком состоянии, несомненно, существует в нескольких разновидностях. Мы показали, кроме того, что вода в кристаллах также имеет сложную структуру, наличия которой никак нельзя было первоначально предполагать. Более чем вероятно, что рассмотрение физиологической воды привело бы нас к подобным же выводам. Не исключая, конечно, и других методов исследования, инфракрасный спектр, по нашему мнению, представляет еще очень много возможностей, относительно слабо использованных для практических целей.

Межмолекулярные связи разнотипных молекул. Если при разведении спиртов или фенола, не образующих ассоциаций молекул в растворителях типа четыреххлористого углерода, в спектрах появляются полосы ОН, то при работе с другими растворителями, вроде эфира или диоксана, полосы эти исчезают, поскольку указанные вещества могут привести к разрушению ассоциаций между молекулами спирта, но образуют новые ассоциации между молекулами спирта и растворителя (рис. 373).

Такие выводы действительно также в отношении значительно более сложных соединений типа холестерина, у которого можно путем простого определения интенсивности инфракрасных полос ОН оценить не только степень ассоциации молекул друг с другом, но и степень ассоциации с молекулами других растворителей. Этот вывод, несомненно, имеет практическое значение для биологических исследований.

Равным образом, измерение интенсивности полосы 0,96 μ *орто*-хлорфенола, добавленного в двойную смесь растворителей, один из которых не ассоциируется с *орто*-хлорфенолом, а другой ассоциируется с ним, позволяет количественно определить содержание последнего в смеси.

Исследования ассоциации молекул с помощью инфракрасных спектров поглощения, являющихся одним из лучших средств изучения этого явления, чрезвычайно многочисленны.

Указанные явления не ограничиваются группой ОН, которой автор уделил наибольшее внимание. Ассоциация имеет место

и у других групп типа NH и NH_2 , OD , SH и пр. Например, по данным Эллиса и Бата, совершенно сухой желатин дает полосы при 1,50, 2,05 и 2,18 μ , которые относят к колебаниям группы OH . После поглощения тем же образцом желатина некоторого количества легкой или тяжелой воды констатируют почти полное исчезновение этих максимумов. Такое явление интерпретируют как результат вероятного образования связей между молекулами H_2O или D_2O и группами NH_2 , неспособными в результате совершать свободные колебания. Эти выводы подтверждаются Басвелом, Кребсом и Родебушем [278], которые указывают, что колебания

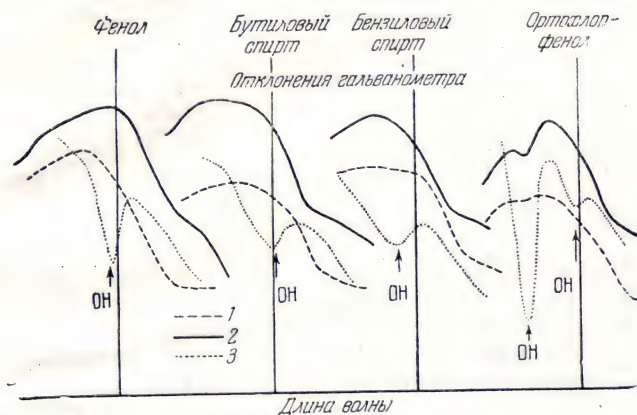


Рис. 373. Ассоциации разнотипных молекул [277].

1 — диоксан; 2 — эфир; 3 — четыреххлористый углерод.

свободного NH лежат в области 2,83—2,93 μ и что смещение полосы к 3 μ свидетельствует о наличии связи $\text{NH}\dots\text{OH}$ (с наложением собственной полосы поглощения воды). Напротив, полосы при 1,72, 2,28 и 3,4 μ , которые можно отнести к углеродно-водородным связям, не претерпевают значительных изменений, что свидетельствует о невозмущенном характере этих колебаний. Отсюда следует, что, поскольку речь идет о констатации наличия или отсутствия полосы поглощения, можно в равной мере пользоваться как основными колебаниями, так и обертонами колебаний, возмущаемых наличием ассоциаций.

Из приведенной ниже табл. 57, заимствованной у Р. Фрейманна, можно видеть, что растворение насыщенного соединения (бутилового спирта) в содержащем двойную связь веществе (бромистый аллил или трихлорэтилен) смещает 3-й обертоны колебания свободной группы OH в сторону низких частот. Такое же явление наблюдается и в тех случаях, когда в качестве растворителя

применяется бензол (см. рис. 359). Напротив, наличие в четыреххлористом углероде аллилового или бензилового спирта приводит по мере уменьшения концентрации спирта к увеличению волновых чисел той же полосы (выраженных в см^{-1}).

Данные табл. 57 свидетельствуют о межмолекулярном характере возмущений, вносимых процессом растворения.

Таблица 57

Растворенное вещество	Растворитель	Содержание растворенного вещества (% по весу)			
		100	50	10	1
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	CCl_4	10 383	10 383	10 383	10 383
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$	10 383	10 368	10 353	10 342
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	10 383	10 373	10 363	10 353
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	C_6H_6	10 383	10 338	10 312	10 283
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	CCl_4	10 327	10 342	10 353	10 363
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{OH}$	CCl_4	10 227	10 303	10 337	10 348

В спектре газообразного хлористого водорода, растворенного в различных веществах, основная полоса обычно более или менее смещена в длинноволновую сторону спектра.

Это явление, слабо выраженное в случае четыреххлористого углерода, бензола или хлорбензола, становится весьма значительным в случае кислородсодержащих растворителей. Одна из работ Горди, который использовал в качестве растворителей три нитропроизводных, десять сложных эфиров, один альдегид и два эфира, подтверждает общий характер сделанных выводов и дает для раствора соляной кислоты максимумы поглощения, близкие к 4μ (вместо $3,46 \mu$ для газообразного хлористого водорода). На рис. 374 максимум поглощения этилового эфира находится при $4,14 \mu$. При более внимательном рассмотрении диаграмм можно заметить уже не одну, а две полосы поглощения, которые в случае раствора в четыреххлористом углероде расположены, по данным Веста и Эдвардса, около 2833 и 2939 см^{-1} . Интенсивность этих полос, однако, далеко не одинакова. Указанные авторы вновь столкнулись с этим явлением при рассмотрении 1-го обертона с длиной волны $1,76 \mu$ (растворители: четыреххлористый углерод, треххлористый фосфор, оксихлорид фосфора, сернистый ангидрид).

До тех пор, пока речь идет о растворителях вроде четыреххлористого углерода, самая интенсивная полоса представляет собой колебания двух ядер H и Cl (как это наблюдают и в случае газа) с некоторым ослаблением сил связи; колебания не совершаются столь же свободно. Вторая, более слабая полоса,

вероятно, относится к межмолекулярному взаимодействию растворенного вещества с растворителем. Расстояние между обеими составляющими, по-видимому, связано с диэлектрической постоянной растворителя. У кислородсодержащих растворителей изменения эти надежно объясняются образованием молекулярных ассоциаций между соляной кислотой и растворителем: эти изменения слишком велики, чтобы их можно было отнести исключительно за счет изменений диэлектрической постоянной растворителя. Водные растворы хлористого водорода заслуживают особого внимания. В них отмечается исчезновение основной частоты $3,46 \mu$ и появление новых максимумов около $2,40$ и $5,5 \mu$. Последний максимум, вероятно, обусловлен гидратацией, при которой одна молекула хлористого водорода соединяется с одной молекулой воды (Плайлер и Барр). В случае ClD эти максимумы находятся около $3,4$ и $5,5 \mu$ (Плайлер и Вильямс). Само собой разумеется, что газообразный хлористый водород может оказывать на полосы растворителя действие, которое мы здесь не будем рассматривать.

Важность выявления таких молекулярных ассоциаций не следует упускать из виду, так как именно они часто объясняют низкие выходы многих химических реакций.

Обычные методы анализа не позволяют выявить такие ассоциации. Результаты исследований с помощью инфракрасных спектров поглощения находят подтверждение и в других физических методах, однако самые непосредственные данные дает инфракрасный метод, который, к тому же, носит и значительно более общий характер. Кроме того, как и в отношении связей между однотипными молекулами, инфракрасный метод позволяет выявить пространственные затруднения, которые имеют место у некоторых веществ и влияют на их химическую активность.

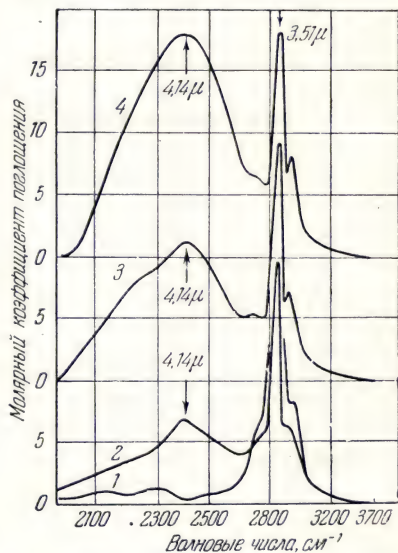


Рис. 374. Поглощение инфракрасного излучения в соляной кислоте, разведенной различными растворителями [278].

1—0,129 M HCl в CCl_4 (толщина кюветы $0,158 \text{ см}$); 2—0,0264 M HCl в растворе с 0,02 M эфира (толщина кюветы $0,640 \text{ см}$); 3—0,0687 M HCl в растворе с 0,04 M эфира (толщина кюветы $0,325 \text{ см}$); 4—0,154 M HCl в растворе с 0,08 M эфира (толщина кюветы $0,158 \text{ см}$).

ИЗОМЕРИЯ, ОБУСЛОВЛЕННАЯ РАЗЛИЧИЕМ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ФОРМ

Наряду с упомянутыми выше неустойчивыми веществами химические соединения могут также содержать целый ряд компонент, отвечающих одной и той же формуле, но которые еще не могут быть выделены в чистом виде химическими методами. В данном случае речь идет не об изомерах положения, как, например, в случае циклических соединений, а об *изомерах с молекулами разной формы*.

По данным, приведенным на стр. 452, муравьиная кислота может существовать в виде двух молекулярных форм, которые не поддаются разделению химическими способами. Мы видели также при рассмотрении ассоциаций молекул (см. рис. 356), что *орто*-хлор- или *орто*-бромфенол обладают двумя близкими максимумами поглощения, которые можно отнести за счет наличия связи O—H. Вначале думали, что исследуемый образец содержал некоторую примесь, загрязнившую исследуемый продукт, но затем путем сопоставления со спектрами аналогичных соединений $\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$ или $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$ (в положении *орто*), которые, как мы уже видели, носят вполне закономерный характер, автор установил, что спектры обоих этих соединений не содержат никаких особенностей. В результате этого автор допустил существование двух различных молекулярных форм, в которых атом водорода находится по отношению к атому кислорода либо с той же стороны, что и атом хлора, либо с противоположной стороны (рис. 375).

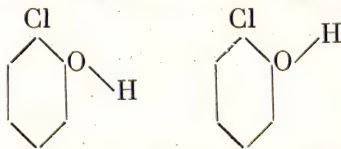


Рис. 375. Возможность существования двух изомеров *орто*-хлорфенола.

Паулинг, исходя из ряда теоретических соображений, пришел к заключению, что к одной из этих форм, а именно к форме *транс*, можно отнести частоту, большую, чем частота формы *цис*. Разведение в CCl_4 подтверждает это предположение и показывает, что интенсивность *транс*-полосы изменяется в большей степени, нежели интенсивность *цис*-полосы. У трихлор-, трибром-, или триодфенолов в положении 2, 4, 6 имеется лишь одна возможная структура и в результате обнаруживается лишь одна инфракрасная полоса. Аналогичная интерпретация позволяет объяснить и данные, относящиеся к более сложным молекулам, как-то: пиррогалловая кислота или дигидрокси-1,8-нафталин, у которых можно ожидать еще большего количества форм (две формы *цис* и одна форма *транс* у первого вещества).

Весьма вероятно, что две молекулярные формы, отличающиеся между собой положением атома водорода, имеются также у многих соединений, содержащих группу ОН. Напомним, что исследования двусосновых кислот и, в частности, малоновой кислоты в ультрафиолетовой части спектра, произведенные Рамар и ее учениками, привели к аналогичным результатам. Трудность точного установления наличия обеих форм часто бывает обусловлена ассоциациями молекул, которые маскируют наличие двух полос наложением широкой и обычно смещенной полосы.

Перейдем теперь к весьма часто встречающемуся случаю изомерии цепочек углеродных атомов любых типов (прямых или разветвленных).

Уже давно известно, что хлористый, бромистый и иодистый этилены существуют в виде двух стереоизомеров *цис* и *транс*, вполне отличимых друг от друга. Разница между температурами кипения обеих форм хлористого этилена составляет около 10°. При комнатной температуре один из иодидов является жидкостью, а другой — твердым веществом. Инфракрасные спектры поглощения и спектры комбинационного рассеяния хлоридов и бромидов известны (для иодидов были получены только спектры поглощения). Данные наблюдений примерно соответствуют выводам, полученным из симметрии молекул. Спектры формы *цис* содержат значительно большее количество полос, нежели спектры формы *транс*. У форм *цис* наблюдается почти полное соответствие между спектрами поглощения и спектрами рассеяния, а у форм *транс* имеет место чередование (в первом случае элементами симметрии являются плоскость и ось второго порядка, содержащаяся в этой плоскости, а во втором — плоскость с осью симметрии второго порядка, перпендикулярной к плоскости, т. е. центр симметрии). Спектры поглощения или комбинационного рассеяния соответствующих насыщенных производных — 1,2-дихлорэтана, 1,2-дибромэтана и 1,2-диодэтана настолько богаты частотами, что их было бы абсолютно невозможно объяснить, если не принять сосуществование форм, аналогичных формам *цис* и *транс* соответствующих алкеновых соединений. Анализом опытных данных удается разделить частоты, свойственные каждой из них, учитывая, что у симметричных производных правила отбора в этом случае также должны дать совпадение между поглощением и комбинационным рассеянием для формы *цис* (за исключением колебания ω_6 , неактивного относительно поглощения, вопреки тому, что указано на рис. 376) и чередование для формы *транс*, колебания которой также показаны на рис. 376. (Следует подчеркнуть, что активность или запрещение относительно поглощения или рассеяния отмечены на этом рисунке только для симметричных производных.) Частоты, соответствующие одному и тому же колебанию, должны непрерывно уменьшаться при переходе от хлористого к иодистому

производному (рис. 377). При рассмотрении 1,2-хлорбромэтана и 1,2-хлориодэтана оказывается, что их спектры содержат еще большее число частот, чем у симметричных производных, поскольку

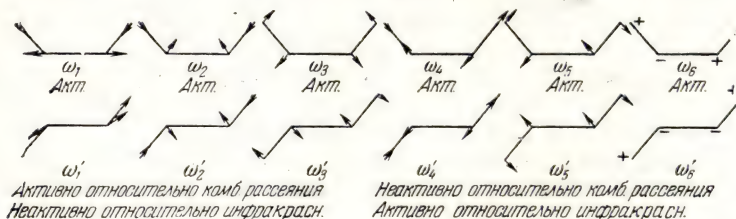


Рис. 376. Колебания нелинейной модели молекулы с четырьмя массами.

в связи с исчезновением центра симметрии формы *транс* все колебания оказываются активными относительно обоих явлений. Особенно характерными с этой точки зрения представляются

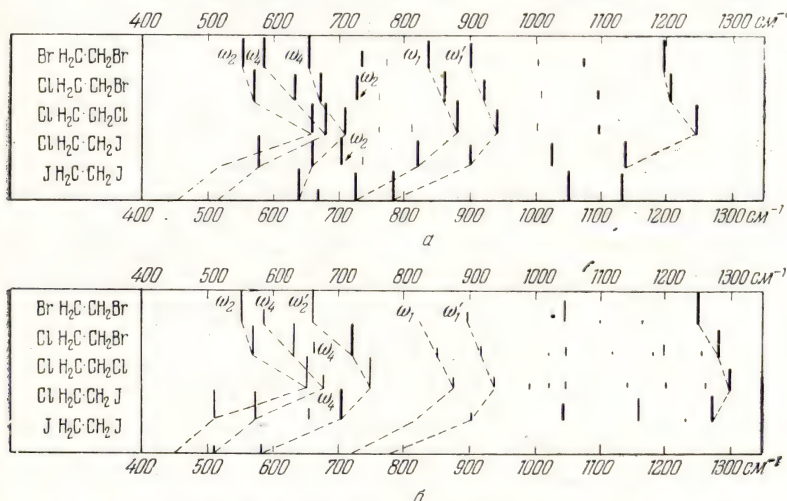


Рис. 377. Положения и интенсивности полос поглощения (а) и линий комбинационного рассеяния (б) дигалогидных производных этана [279].

колебания ω'_2 и ω'_4 у симметричных производных: первое из них запрещено относительно поглощения, а второе — относительно комбинационного рассеяния. Однако в случае 1,2-хлорбромэтана и 1,2-хлориодэтана оба колебания разрешены относительно обоих явлений. Действительно, на рис. 377 отмечается последовательность линий, соответствующая ω'_2 . Отсюда следует, что в спектрах поглощения (рис. 377) обнаруживаются лишь полосы, соответствующие асимметричным производным. Наоборот, по-

ных производных этана, причем здесь вновь наблюдается чередование, которое превосходно подтверждает теорию.

Если сопоставить еще данные для нормального радикала пропила с данными по радикалу изопропила, то можно будет сразу заметить меньшее количество полос у последнего.

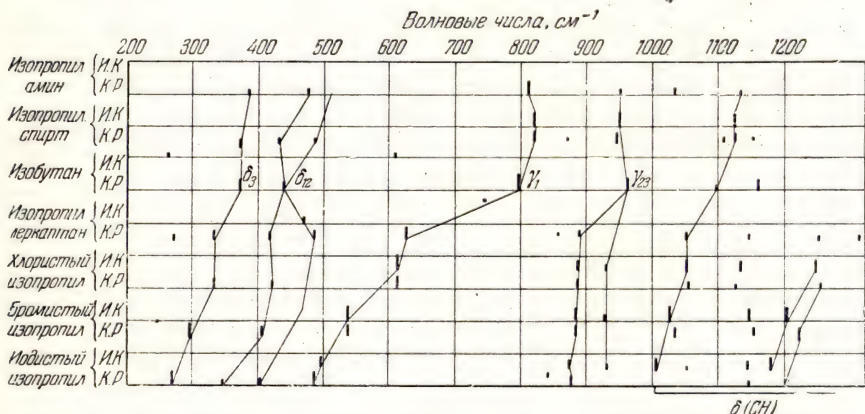


Рис. 379. Положения и интенсивности полос поглощения и линий комбинационного рассеяния веществ с общей формулой C_3H_7-X (изо) (по Леконту).

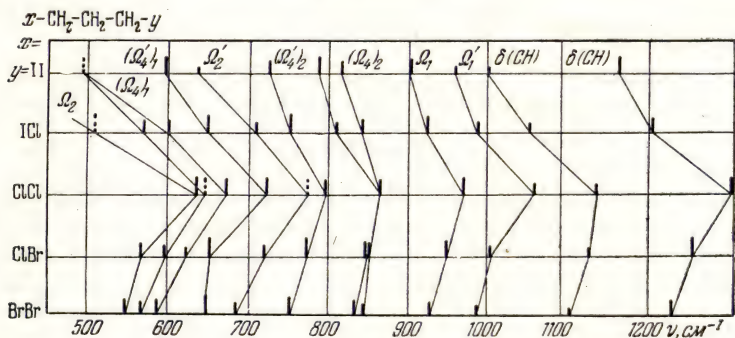


Рис. 380. Положения и интенсивности полос поглощения соединений с общей формулой $X-CH_2-CH_2-CH_2-Y$ (по Леконту).

Этот факт является вполне естественным, если учесть, что радикал изопропил может существовать только в одной форме (рис. 379).

Рассмотрим теперь производные типа $X-CH_2-CH_2-CH_2-Y$ (рис. 380 и 381). Здесь можно предвидеть три различные формы, которые обнаруживаются в спектрах, когда X и Y представляют собой атомы разных галоидов. Если оба галоида одинаковые, то остаются лишь две возможные формы молекул. Обозначения ва-

лентных колебаний, весьма схематично изображенных на рис. 381, соответствуют тем, какие были даны на рис. 376 (в последнем случае молекула содержит на одну группу CH_2 меньше). Отнесение этих колебаний к последовательностям частот, обозначенным на рис. 380, сделано лишь по аналогии с данными рис. 377 и носит грубо приближенный характер. Впоследствии это отнесение может быть изменено. Напротив, на рис. 380 количество наблюдаемых последовательностей возрастает по сравнению с тем, что имело

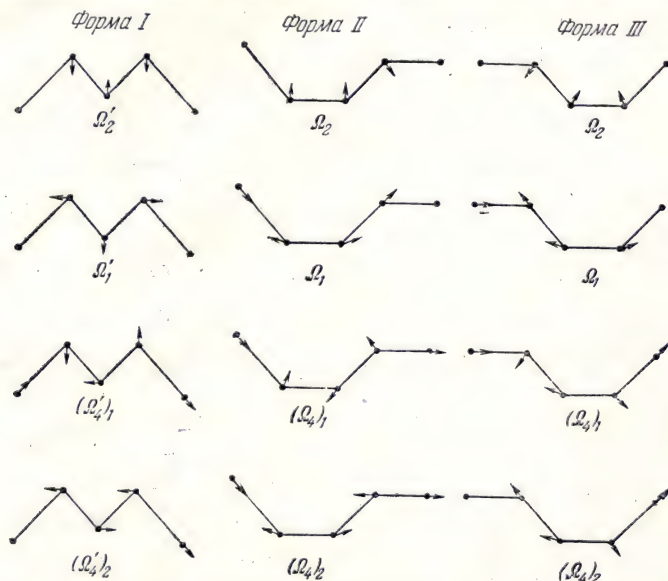


Рис. 381. Валентные колебания молекулы $\text{X}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Y}$.

место на рис. 377. Рассмотрение спектров производных нормального бутила $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{X}$ (рис. 382) свидетельствует о том, что, вероятно, существуют лишь две из приведенных форм, поскольку в спектрах наблюдаются лишь последовательности, аналогичные производным нормального пропила (рис. 378). Здесь также отнесение колебаний этих сложных соединений не следует считать окончательным. Спектры радикалов изобутила или вторичного бутила также сложны. Упрощение имеет место лишь у производных третичного бутила, у которых остается лишь одна возможная форма (рис. 383). Отнесение экспериментальных данных к различным колебаниям наталкивается здесь поэтому на значительно меньшие трудности.

Возникает общий вопрос, не приводит ли увеличение числа атомов углерода в цепи к необходимости допускать соответствующее увеличение количества возможных молекулярных форм.

количество изомеров не возрастает при удлинении цепи, представляется хорошим доводом в пользу предложенных автором объяснений.

Несмотря на то, что вопрос этот был до сих пор изучен для циклических или гетероциклических соединений значительно меньше, можно предвидеть и в этих случаях одновременное существование или отсутствие нескольких молекулярных форм.

Все это показывает, что большое количество веществ, а именно углеводороды, спирты, альдегиды, кетоны и т. д., вероятно, имеют несколько молекулярных форм (не больше двух или трех), определяемых различиями в структуре

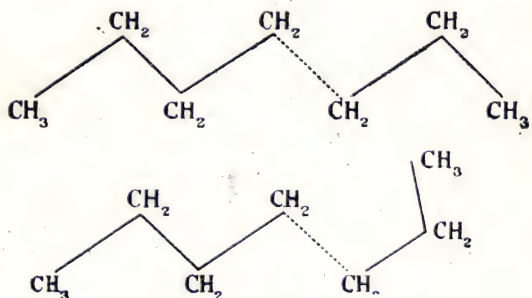


Рис. 384. Возможность образования нескольких изомеров у алифатических углеводородов с длинными цепочками.

углеродной цепи и пока не поддающихся разделению современными химическими методами. Молекулярные спектры противоречат гипотезе свободного вращения и указывают на наличие небольшого количества привилегированных структур. Относительное содержание этих структур уже теперь можно изменять за счет повышения температуры, увеличения степени разведения и т. д.

Все эти данные, несмотря на свой, казалось бы, чисто теоретический характер, несомненно, имеют большое практическое значение. Совершенно очевидно, что с точки зрения химических реакций различные молекулярные формы, с которыми мы только что столкнулись, должны обладать и весьма различной реакционной способностью. Сама по себе конфигурация молекул, как таковая, может оказывать в этом смысле большое влияние хотя бы с точки зрения пространственных затруднений, которые обычно меняются при переходе от одной формы к другой.

В частности, учитывая высокие температуры и давления, которым подвержены топлива и масла в двигателях с искровым зажиганием, нужно считать более чем вероятным, что содержание в них различных молекулярных форм при работе существенно отличается от того, что можно наблюдать в обычных условиях. Смазочная способность масел зависит в первую очередь от формы составляющих их молекул. Если в первом приближении считать эти молекулы сферическими, то изменение вязкости будет протекать совершенно иначе, чем если бы мы схематически представляли себе эти молекулы в виде плотно упакованных плоских лент.

В первом случае будет иметь место лишь незначительное изменение вязкости, а во втором, наоборот, очень резкая зависимость от температуры. С этой сугубо практической точки зрения будет крайне важно познать, по крайней мере в приближенном виде, формы молекул и уметь распознавать среди них различные составляющие. Все эти определения можно провести с помощью инфракрасных спектров поглощения (изучение спектров комбинационного рассеяния масел почти неосуществимо из-за сильной флуоресценции их под действием возбуждающего излучения).

Детонационная стойкость бензинов или отдельных их соединений, вероятно, также сильно зависят от равновесия между отдельными молекулярными формами¹⁾. Здесь, по-видимому, открывается новый, очень важный раздел в области исследования топлив и масел; несомненно, что это исследование может быть предпринято с помощью инфракрасных спектров поглощения. Часто довольствуются термином «полиморфизм» для объяснения того, что одно и то же соединение, отвечающее определенной структурной формуле (с учетом, например, изомерии и мезомерии), существует в нескольких формах, отличающихся точками плавления или кипения, растворимостью, кристаллической структурой и т. д. Многочисленные примеры, приведенные в этой книге, показывают, что часто речь идет о явлениях весьма различного характера. Большие возможности для решения этой трудной задачи сулят наряду с другими методами спектральные исследования в длинноволновой части спектра.

Итак, мы видим, что применение инфракрасных спектров дает чрезвычайно интересные сведения как для целей химического анализа, так и для определения структур молекул и лабильных соединений. Сведения эти, представляющие не только теоретический интерес, очень часто могут быть непосредственно применены на практике.

Автор пытался показать, что во многих случаях исследование длинноволновой части спектра может привести к интересным выводам, вполне оправдывающим затрату сил на преодоление экспериментальных трудностей, которые постепенно сокращаются по мере технического прогресса. Все это показывает, что для решения многих задач инфракрасная спектрография наряду с другими физическими, химическими или физико-химическими методами является первоклассным средством исследования.

¹⁾ Сводку данных о спектрах комбинационного рассеяния бензинов и других углеводородов и о применении этих методов к анализу бензинов см. в книге: Г. С. Ландсберг, П. А. Бажулин, М. М. Сушинский, Параметры линий комбинационного рассеяния М., 1956. *Прим. ред.*)

ЛИТЕРАТУРА

1. Herschel, Phil. Trans., 292 (1800).
2. Herschel, Phil. Trans. (1801).
3. Deribéré M., Revue générale de l'Electricité 50, 25 (1941).
4. Nelson H. J., Silman H., The Application of Radiant Heat to Metal Finishing, London, 1944.
5. Bennett H. J., Haynes H., Chem. and Metal. Eng. 47, 106 (1940).
6. Ickis L. S., Haynes H., Gen. Electr. Rev. 42, 145 (1940).
7. Tiller F. M., Chem. Prod. and Chem. News 8, 35 (1945).
8. Eeles E., Gaz. Journ. 246, 339 (1945).
9. Clark W., Photography by Infrared, London, 1939.
10. Deribéré M., La Photographie à l'infrarouge, Paris, 1944.
11. Feldman J.-B., Arch. of Ophthalmology 15, 436 (1936).
12. Canella Diaz-E., Bull. Mém. Soc. fr. Ophthalmologie 49, 193 (1936).
13. Merkclbach O., Helv. Medica Acta 4, Suppl. I, 5 (1937).
14. Diemer G., Zeiss. Nachricht 2, 121 (1937).
15. Bertrand I., Justin-Besançon L., La microphotographie en lumière infrarouge, vol. 1, Paris, 1928.
16. Willstätter-Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll, Berlin.
17. Mecke R., Baldwin W. C. G., Naturwiss. 26, 305 (1937).
18. Babel A., Angew. Botanik 17, 43 (1935).
19. Bawden F. C., Nature 132, 168 (1933).
20. Stair R., Coblenz W. W., Journ. of Research, Bureau of Standards 11, 703 (1933).
21. Katz E., Wassink E. C., Enzymologia 7, 97 (1939).
22. Kraft P., Congrès international de photographie, Dresde, 1931, p. 341.
23. Hencky K., Neubert P., Archiv f. techn. Messen 62, 100 (1936).
24. Hencky K., Neubert P., Forschung im Gebiete des Ingenieurwesens 2, 267 (1934).
25. Mecke R., Rose F., Photographie u. Forschung 1, 315 (1935).
26. Mecke R., Rose F., Fortschritte u. Forschung 36, 315 (1935).
27. Amdur I., Glick G. F., Rev. Sci. Instrum. 16, 117 (1945).
28. Rosenthal G., Zs. f. Instrum. 59, 457 (1939).
29. Perfect D. S., Journ. Sci. Instr. 1, 321 (1924).
30. Fuson N., Randall H. M., Dennison D. M., Phys. Rev. 56, 982 (1939).
31. Roess L. C., Rev. Sci. Instrum. 16, 172 (1945).
32. Coblenz W. W., Bull. of Stand. 4, 391 (1908); Journ. Opt. Soc. Am. 7, 438 (192).
33. Cartwright C. H., Zs. f. Phys. 92, 153 (1934).
34. Thiesing H., Phys. Zs. 38, 557 (1937).
35. Rosenthal G., Zs. wiss. Phot. 39, 174 (1941).
36. Hayes H. V., Rev. Sci. Instrum. 7, 202 (1936).

Звездочкой отмечена литература, добавленная редактором перевода.

37. Weiss R. A., Journ. Opt. Soc. Am. **36**, 356 (1946).
38. Pfund A. H., Journ. Opt. Soc. Am. **23**, 375 (1933).
39. Czerny M. et al., Zs. f. phys. **53**, 1 (1929); **74**, 663 (1931); **77**, 170 (1932); **108**, 85 (1938).
40. Heintz E., Journ. de Phys. **7**, 293, 336 (1946).
41. Oetjen R. A., Kao C. L., Randall H. M., Rev. Sci. Instrum. **13**, 515 (1942).
42. Czerny M., Turner A. E., Zs. f. Phys. **61**, 792 (1930).
43. Czerny M., Röder H., Ergeb. exakt. Naturwiss. **17**, 70 (1938).
44. Rubens H., Ladenburg E., Ver. d. deutsch. phys. Ges. **11**, 16 (1909); Le Radium **6**, 33 (1909).
45. Barnes R. B., McDonald R. S., van Williams Z., Journ. Appl. Phys. **16**, 77 (1945).
46. Schearin, Plyler, Journ. Opt. Soc. Am. **28**, 61 (1938).
47. Rubens H., Sitz. Akad. Wiss., Berlin, 4 (1915).
48. Pompas D. I., Penther C. J., Rev. Sci. Instrum. **13**, 218 (1942).
49. Bayle A., Revue d'optique, 5-e Réunion **43** (1934).
50. Pfund A. H., Journ. Opt. Soc. Am. **29**, 56 (1939).
51. Schenk J. H., Hodge E. S., Morris R. J., Pickett E. E., Brode W. R., Journ. Opt. Soc. Am. **36**, 569 (1946).
52. Blout G. R., Amon W. F., Jr., Shepherd R. G., Jr., Thomas A., West C. D., Land E. H., Journ. Opt. Soc. Am. **36**, 460 (1946).
53. Saidman J., Les sources des rayons infrarouges, Paris, 1941.
54. Hadley, Dennison, Journ. Opt. Soc. Am. **37**, 451 (1947).
55. Pfund A. H., Phys. Rev. **36**, 71 (1930).
56. Gamble D. C., Barnett C. E., Ind. and Eng. Chem. (Analytic edition) **9**, 310 (1937).
57. Barnes R. B., Bonner L. G., Phys. Rev. **49**, 732 (1936).
58. Lehrer E., Zs. techn. Phys. **23**, 169 (1942).
59. Schmieschek, Zs. wiss. Phot. **40**, 219 (1941).
60. Wahl, Chim. et Industr. **36**, 16 (1936).
61. König, Zs. wiss. Phot. **34**, 15 (1935).
62. Dieterle, Riester, Zs. wiss. Phot. **36**, 68, 141 (1937).
63. Meidinger W., Fortschritte d. Phot. **2**, 433 (1940).
64. Roulleau M., Диссертация, Париж, 1937.
65. Mees, Journ. Frankl. Inst. **201**, 525 (1926).
66. Mecke R., Zobel A., Zs. wiss. Phot. **36**, 59 (1937).
67. Bartelt O., Zs. wiss. Phot. **30**, 241 (1931).
68. Belliot H., Диссертация, Париж, 1939.
69. Herzberg G., Spinks J. T. W., Zs. f. Phys. **89**, 474 (1934); Proc. Roy. Soc., London, **A147**, 434 (1934).
70. Verleger H., Zs. f. Phys. **98**, 342 (1935).
71. Baumann W., Mecke R., Zs. f. Phys. **81**, 445 (1933).
- 72* Черепнев А. А., Добролюбская Т. С., ДАН СССР **62**, 325 (1948).
- 73*. Винокуров Л. А., ЖЭТФ **21**, 338 (1951).
74. Левшин В. Л., Антонов-Романовский В. В., Тумерман Л. А., Phys. Zs. Sowjetunion **5**, 811 (1934); * ЖЭТФ **3**, 1033 (1934).
- 75*. Destriaux G., Ivey H., Proc. of IRE **43**, 1911 (1955).
- 76*. Антонов-Романовский В. В., Левшин В. Л., Моргенштерн З. П., Трапезникова З. А., ЖЭТФ **17**, 949 (1947).
- 77*. Антонов-Романовский В. В., Левшин В. Л., Моргенштерн З. Л., Трапезникова З. А., Известия АН СССР, серия физич. **13**, 75 (1949).
- 78*. Моргенштерн З. Л., ДАН СССР **74**, 493 (1950).
79. Paul F. W., Journ. Opt. Soc. Am. **36**, 175 (1946).
80. Gretskey G., Phys. Zs. **32**, 193 (1931).

81. Kl ü g e W., Zs. techn. Phys. 16, 184 (1935).
82. Coblentz W. W., Kahler H., Bull. of Stand. sci. papers № 338, 121 (1919).
83. Michelsen F., Zs. techn. Phys. 11, 511 (1930).
84. Sutherland G. B. B. M., Blackwell D. E., Fellgelt P. B., Nature 158, 873 (1946).
85. Fischer Fr., Gudden B., Treu M., Phys. Zs. 39, 127 (1938).
86. Kaplan J., Journ. Opt. Soc. Am. 14, 251 (1927).
87. Wood R. W., Journ. de Phys. 9, 77 (1919).
88. Mazza L., Rolla L., Accad. Lincei 11, 19 (1930).
89. Chandrasekhar S., Breen F. H., Astrophys. Journ. 104, 430 (1946).
90. Chalonge, Диссертация, Paris, 1933.
91. Pfund A. H., Journ. Opt. Soc. Am. 23, 270 (1933).
92. Stewart G. W., Phys. Rev. 13, 257 (1901).
93. Griffith D., Phil. Mag. 50, 263 (1925).
94. Coblentz W. W., Investigations of Infrared Spectra, Publ. Carnegie Inst., № 65, Washington (1906).
95. Thompson H. W., Whiffen D. H., Trans. Farad. Soc. 41, 180 (1945).
96. Ebers E. S., Nielsen H. H., Rev. Sci. Instrum. 11, 429 (1940).
97. Conn G. K. E., Journ. Sci. Instrum. 15, 414 (1938).
98. Forsythe W. E., Worthing, Astrophys. Journ. 61, 146 (1925).
99. Ribeau G., Traité de pyrométrie, Paris (см. перевод: Риб о, Оптическая пирометрия, М., 1934).
100. McCauley G. V., Astrophys. Journ. 37, 164 (1913).
101. Hase R., Zs. techn. Phys. 13, 143 (1932).
102. Mac Luckiesh, Journ. Frankl. Inst. 206, 79 (1928).
103. Barnes B. T., Forsythe W. E., Karash W. J., Gen. Elec. Rev. 42, 540 (1939).
104. Barnes B. T., Forsythe W. E., Journ. Opt. Soc. Am. 26, 313 (1936).
105. Koch B., Ann. d. Phys. 33, 335 (1928).
106. Hardy J. D., Journ. Clinical Investigation 13, 615 (1934).
107. Hardy J. D., Dubois E. F., Proc. Nat. Acad. of Sci. 23, 624 (1937).
108. Dubois E. F., Bull. of the N. Y. Acad. Med. 15, 143 (1939).
109. Fabry Ch., Introduction générale à la photométrie, Paris.
110. Freymann R., Диссертация, Париж, 1933.
111. Freymann R., Ann. de Phys. 20, 243 (1933).
112. Rev. Sci. Instrum. 19, 143 (1948).
113. White J. W., Journ. Opt. Soc. Am. 32, 285 (1942).
114. Torkington P., Thompson H. W., Trans. Faraday Soc. 51, 184 (1945).
115. DeVore J. R., Pfund A. H., Journ. Opt. Soc. Am. 37, 826 (1947).
116. Freymann R., Spectre infrarouge et structure moléculaire, Paris, 1947.
117. Barchewitz P., L'infrarouge et la molécule organique, Paris, 1947.
118. Barchewitz P., Диссертация, Париж, 1938; Ann. de Phys. 11, 261 (1939).
119. Barchewitz P., Ann. Off. nat. Combustibles liquides, № 3, 501 (1938).
120. Lambert P., Lecomte J., Ann. de Phys. 10, 503 (1938); Publ. sci. et techn. Ministère de l'Air, № 142 (1939).
121. Liddel U., Kasper C., Journ. of Research, Bureau of Standards 44, 599 (1933).
122. Lecomte J., Lambert P., Ann. de Phys. 18, 329 (1932); Publ. sci. et techn. Ministère de l'Air, № 34 (1933).

123. Freymann M., Freymann R., *Compt. Rend.* **213**, 174 (1941).
124. Coblenz W. W., *Investigation of Infrared Spectra*. Publ. Carnegie Inst., № 35 (1905).
125. Ellis J. W., *Phys. Rev.* **23**, 48 (1924).
126. Freymann R., Naherniac A., *Journ. de phys.* **5**, 75 (1934).
127. Lambert P., Lecomte J., *Ann. Off. nat. Combustibles liquides*, № 6, 979 (1934).
128. Rose F. W., *Journ. of Research, Bureau of Standards* **19**, 143 (1937).
129. Miller O., Piaux L., Lecomte J., *Bull. Soc. chim. Belgique* **43**, 239 (1934).
130. Miller O., Piaux L., Lecomte J., *Bull. Soc. chim. Belgique* **45**, 123 (1936).
131. Plyler E. K., *Journ. Opt. Soc. Am.* **37**, 746 (1947).
132. Grignard, Baud, *Traité de chimie organique*, t. 2, p. 143, Paris, 1936.
133. Plyler E. K., Burdine T., *Phys. Rev.* **35**, 605 (1930).
134. Lecomte J., *Revue d'Optique*, 5-e Reunion, 1 (1934).
135. Douville F., Duval C., Lecomte J., *Bull. Soc. chim. France* **8**, 548 (1942).
136. Hermann R. C., Hofstadter R., *Journ. chem. Phys.* **6**, 534 (1938); **7**, 460 (1939).
137. Ingold et al., *Journ. Chem. Soc. (London)* (1945).
138. Halverson F., *Rev. Mod. Phys.* **19**, 87, 131 (1947).
139. Coblenz W. W., *Investigations of Infrared Spectra*. Publ. Carnegie Inst., № 97, Washington (1908).
140. Taylor A. M., *Trans. Faraday Soc.* **25**, 929 (1929).
141. Schaefer C., Bormuth C., Matossi F., *Zs. f. Phys.* **39**, 648 (1926).
142. Duval R., Duval C., Lecomte J., *Compt. Rend.* **215**, 525 (1942).
143. Lecomte J., Pobeguain T., Wyart J., *Journ. de phys.* **6**, 22 (1945).
144. Fritz-Schmidt M., Gehlhoff A., Thomas M., *Zs. techn. Phys.* **11**, 289 (1930).
145. Dreisch T., *Zs. Phys.* **42**, 428 (1929).
146. Heintz E., *Диссертация*, Париж, 1937.
147. Heintz E., *Arch. Phys. biol.* **14**, 131 (1937).
148. Lenormant H., *Compt. Rend.* **221**, 58, 545 (1945).
149. Stair R., Coblenz W. W., *Journ. of Res. Bureau of Standards* **15**, 295 (1935).
150. Buswell A. M., Downing S. R., Rodebush J. K., *Journ. Amer. Chem. Soc.* **61**, 3252 (1939).
151. Wright H., *Journ. biol. Chem.* **120**, 641 (1937).
152. Barnes R. B., et al., *Anal. Chem.* **19**, 620, 627 (1947).
153. Dubuisson M., Lecomte J., Monnier A. M., *Arch. intern. de Physiol.* **52**, 408 (1942).
154. Duval C., Lecomte J., *Bull. Soc. chim. France* **10**, 180 (1943).
155. Jones R. N., *Canadian Laboratory* **30**, 85 (1946).
156. Pirlot G., *Anal. Chim. Acta* **2**, 744 (1948).
157. Brattain R. R., Rasmussen R. S., Cravath A. M., *Journ. Appl. Phys.* **14**, 418 (1943).
158. Gordon R. R., Powell H., *Journ. Inst. of Petroleum* **31**, 191 (1945).
159. Lehrer E., *Zs. techn. Phys.* **23**, 169 (1942).
160. Lambert P., Lecomte J., *Ann. Off. nat. Combustibles liquides*, № 6, 1001 (1931).
161. Whiffen D. H., Thompson H. W., *Journ. Chem. Soc.* **268** (1945).
162. Wright N., *Ind. and Eng. Chem. (Analyt. edition)* **13**, 1 (1941).

163. Downing J. R., Freed W. V., Walker I. F., Paterson G. D., *Ind. and Eng. Chem. (Analyt. edition)* **18**, 461 (1946).
164. Richards R. E., *Journ. Chem. Soc.* **978** (1947).
165. Dasch L. W., *Anal. Chem., U.S.A.* **19**, 779 (1947).
166. Thompson H. W., Torkington P., *Trans. Farad. Soc.* **51**, 246 (1945).
167. Luft K. F., *Angew. Chem.* **19**, 2 (1947).
168. Thompson H. W., *Journ. Chem. Soc.* (1947).
169. Pfund A. H., *Journ. Opt. Soc. Am.* **29**, 291 (1939).
170. Williams D., *Physics* **7**, 399 (1936).
171. Sheppard N., Sutherland G. B. B. M., *Trans. Faraday Soc.* **51**, 261 (1945).
172. Williams D., Taschek R., *Journ. Appl. Phys.* **8**, 497 (1937).
173. Pirlot G., *Anal. Chim. Acta* **2**, 744 (1948).
174. Fastie W. G., Pfund A. H., *Journ. Opt. Soc. Am.* **37**, 767 (1947).
175. Pfund A. H., *Science* **990**, 326 (1939).
176. Luft K. F., *Zs. techn. Phys.* **24**, 99 (1943).
177. Wright N., Herscher L. W., *Journ. Opt. Soc. Am.* **36**, 195 (1946).
178. Pfund A. H., *Journ. Opt. Soc. Am.* **37**, 558 (1947).
179. Schaeffer Cl., Schubert M., *Ann. d. Phys.* **50**, 283 (1916).
180. Rubens H., Liebisch T., *Sitz. Akad. Wiss., Berlin*, 876 (1919).
181. Reinköber O., Bluth M., *Ann. d. Phys.* **6**, 785 (1930).
182. Reinköber O., *Ann. d. Phys.* **34**, 343 (1911).
183. Silverman S., *Phys. Rev.* **45**, 158 (1934).
184. Nyswander R. E., *Phys. Rev.* **28**, 291 (1909).
185. Silverman S., *Phys. Rev.* **39**, 72 (1932).
186. Gwyer G. C., Pullen D. N., *The Metal Industry* **56**, 7 (1940).
187. Sanderson J. A., *Journ. Opt. Soc. Am.* **37**, 771 (1947).
188. Coblentz W. W., *Bull. of Stand.* **9**, 283 (1913).
189. Sieber W., *Zs. techn. Phys.* **22**, 130 (1941).
190. Duval Cl., Lecomte J., *Bull. Soc. chim. France* **8**, 713 (1941).
191. Ellis J. W., Bath J., *Phys. Rev.* **55**, 1098 (1939).
192. Louisfert J., *Journ. de phys.* **8**, 45 (1947).
193. Schaeffer Cl., Matossi F., Wirtz K., Krüger F., *Zs. f. Phys.* **99**, 1 (1936); *Phys. Zs.* **38**, 1011 (1937); *Zs. techn. Phys.* **18**, 585 (1937).
194. Schaeffer Cl., Matossi F., Wirtz K., *Zs. f. Phys.* **89**, 210 (1934); Matossi F., Krüger H., *Zs. f. Phys.* **99**, 1 (1937).
195. Brieger K., *Ann. d. Phys.* **57**, 287 (1918).
196. Coblentz W. W., *Bull. of Stand.* **7**, 619 (1911).
197. Goens E., *Zs. f. Phys.* **6**, 12 (1921).
198. Herzberg G., *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, New York, 1945 (см. перевод: Г. Герцберг, *Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул*, ИЛ, 1949).
199. Courtois Ch., *Ann. Soc. sci. Bruxelles* **61**, 66 (1947).
200. Randall H. M., *Rev. Mod. Physics* **10**, 72 (1938).
201. Hardy J. D., Sutherland G. B. B. M., *Phys. Rev.* **41**, 471 (1932).
202. Hardy J. D., Barker E. F., Dennison D. M., *Phys. Rev.* **42**, 279 (1932).
203. West W., *Journ. Chem. Phys.* **7**, 795 (1939).
204. Whitcomb S. E., Lagemann R. T., *Phys. Rev.* **55**, 181 (1939).
205. Martin P. E., Barker E. F., *Phys. Rev.* **41**, 291 (1932).
206. Sheng H. S., Barker E. F., Dennison D. M., *Phys. Rev.* **60**, 786 (1941).
207. Nielsen H. H., *Phys. Rev.* **38**, 1432 (1931).
208. King G. W., Cross P. C., Thomas G. B., *Journ. Chem. Phys.* **14**, 35 (1946).

209. King G. W., Journ. Chem. Phys. 15, 85 (1947).
210. Hainer R. M., King G. W., Journ. Chem. Phys. 15, 89 (1947).
211. Thompson H. W., Journ. Chem. Soc. 183 (1944).
212. Gerhard S. L., Dennison D. M., Phys. Rev. 43, 197 (1933).
213. Badger R. M., Zumwald L. R., Journ. Chem. Phys. 6, 711 (1938).
214. Bennett W. H., Meyer C. F., Phys. Rev. 32, 888 (1928).
215. Nielsen H. H., Nielsen A. H., Phys. Rev. 56, 274 (1939).
216. Dennison D. M., Hardy J. D., Phys. Rev. 39, 938 (1932).
217. Barker E. F., Phys. Rev. 55, 657 (1939).
218. Wright N., Randall H. M., Phys. Rev. 44, 391 (1933).
219. Foley H. M., Randall H. M., Phys. Rev. 59, 171 (1941).
220. Fuson H., Randall H. M., Dennison D. M., Phys. Rev. 56, 992 (1939).
221. Nielsen A. H., Yao T. Y., Phys. Rev. 18, 173 (1945).
222. Plyler E. K., Barker E. F., Phys. Rev. 38, 1827 (1931).
223. Cassie A. B. D., Bailey C. R., Proc. Roy. Soc., A140, 605 (1933).
224. Duchesne J., Диссертация, Брюссель, 1943; Mem. Soc. Royale Sc., Liège 1, 429 (1943).
225. Kohlrausch K. W. F., Der Smekal-Raman-Effekt, Ergänzungsband, Berlin, 1938.
226. Nielsen A. H., Barker E. F., Phys. Rev. 46, 970 (1934).
227. Nielsen H. H., Phys. Rev. 46, 117 (1934).
228. Ebers E. S., Nielsen H. H., Journ. Chem. Phys. 5, 822 (1937).
229. Nielsen A. H., Nielsen H. H., Phys. Rev. 48, 864 (1935).
230. Nielsen A. H., Nielsen H. H., Phys. Rev. 54, 118 (1938).
231. Steward W. B., Nielsen H. H., Phys. Rev. 48, 861 (1935).
232. Cabannes J., Ann. de Phys. 18, 286 (1932); Revue Scientifique 80, 60 (1942).
233. Kohlrausch K. W. F., Stockmair W., Zs. Phys. Chem., B1, 31, 382 (1936).
234. Ramsay D. A., Sutherland G. B. B. M., Proc. Roy. Soc., A190, 245 (1947).
235. Ellis J. W., Sorge D. W., Journ. Chem. Phys. 2, 559 (1934).
236. Bartholomé E., Clusius K., Zs. Elektrochem. 40, 529 (1934).
237. Borst L. B., Buswell A. M., Rodebush W. H., Journ. Chem. Phys. 6, 61 (1938).
238. Matossi F., Bluschke H., Zs. f. Phys. 104, 580 (1937).
239. Cameron D. M., Sears W. C., Nielsen H. H., Journ. Chem. Phys. 7, 994 (1939).
240. Halverson F., Rev. Mod. Phys. 19, 87 (1947).
241. Lecomte J., Ann. de Phys. 15, 258 (1941).
242. Delwaille, François F., Compt. Rend. 214, 226 (1942).
243. Lecomte J., Journ. de phys. 8, 489 (1937).
244. Lecomte J., Journ. de phys. 9, 13 (1938).
245. Freymann R., Centre de Documentation, C. N. R. S., Archives Originales, n°205, Spectre infrarouge et structure moléculaire, Paris, 1947.
246. Zeise H., Zs. Elektrochem. 39, 758, 895 (1933).
247. Zeise H., Zs. Electrochem. 40, 662, 885 (1934); 47, 380 (1940).
248. Wilson E. B., Jr., Chem. Rev. 27, 39 (1940).
249. Pitzer K. S., Chem. Rev. 27, 17 (1940).
250. Aston J. G., Chem. Rev. 27, 59 (1940).
251. Thompson H. W., Ann. Chem. Rev. 38, 46 (1941).
252. Trenkler F., Phys. Zs. 36, 162, 423 (1935); 37, 338 (1936); Proc. Ind. Sci. 8, 383 (1938).
253. Kettering C. F., Shuts L. W., Andrews D. H., Phys. Rev. 36, 531 (1930).
254. Kron G., Journ. Chem. Phys. 14, 19 (1946).

255. Carter G. K., Kron G., Journ. Chem. Phys. 14, 32 (1946).
 256. Hettner G., Simon F., Zs. Phys. Chem., B 1, 293 (1928).
 257. Hettner G., Zs. f. Phys. 89, 234 (1934).
 258. Shearin P. E., Phys. Rev. 48, 299 (1936).
 259. Klets T. A., Price W. C., Journ. Chem. Soc. 644 (1947).
 260. Taschek R., Williams D., Journ. Chem. Phys. 7, 11 (1939).
 261. Taschek R., Williams D., Journ. Chem. Phys. 6, 546 (1938).
 262. Gamble D. L., Barnett C. E., Ind. and Eng. Chem. 32, 375 (1940).
 263. Freymann R., Journ. de phys. 7, 506 (1936).
 264. Vergnoux A. M., Диссертация, Париж, 1945.
 265. Errera J., Mollet P., Journ. de phys. 6, 281 (1935).
 266. Freymann R., Диссертация, Париж, 1933; Ann. de Phys. 20, 243 (1933).
 267. Fox J. J., Martin A. E., Proc. Roy. Soc., London, A 162, 419 (1937).
 268. Lecomte J., Champetier G., Clement P., Compt. Rend. 224, 553 (1947).
 269. Yeou Ta, Compt. Rend. 208, 1993 (1939).
 270. Richards R. E., Thompson H. W., Journ. Chem. Soc. 1248 (1947).
 271. Thompson H. W., Journ. Chem. Soc. 289 (1947).
 272. Bauer E., Magat M., Journ. de phys. 9, 319 (1938).
 273. Collins J. R., Phys. Rev. 26, 771 (1925).
 274. Fox J. J., Martin A. E., Proc. Roy. Soc. A174, 234 (1940).
 275. Suhrmann R., Breyer F., Zs. phys. Chem., B20, 17 (1933).
 276. Williams D., Millett W., Phys. Rev. 66, 6 (1944).
 277. Freymann R., Compt. Rend. 204, 41 (1937).
 278. Buswell A. M., Rodebush W. H., Roy M. F., Journ. Am. Chem. Soc. 60, 2528 (1938).
 279. Cheng H. C., Lecomte J., Journ. de phys. 6, 477 (1935).
-

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Алмаз, инфракрасный спектр 407
 Амиды, структура 545
 —, —, исследование при помощи инфракрасных спектров 545—547
 Аммиак, тонкая структура полосы поглощения 437—438
 —, — — чисто вращательных поглощений 445
 — «тяжелый» 445
 Анализ химический 273
 Аппарат спектральный двухлучевой 162 и д.
 Ассоциации между однотипными молекулами 535, 536, 540
 — молекулярные 532
 — разнотипных молекул 559
 Атмосфера, рассеивающие свойства 89
- Болометр 107—112
 — полупроводниковый 109
 — с переменным током 110, 111
 — танталовый 112
 —, теплоемкость 111
 —, условия максимальной чувствительности 108—110
 —, чувствительность 108—110
- Вещество фосфоресцирующее, состояния 210
 Видимость, увеличение при инфракрасной фотографии 89—91
 Вода 550, 551, 553
 —, влияние растворенных солей на инфракрасный спектр 555
 — жидкая, квазикристаллическая структура 554
 — конституционная 410, 411
 — кристаллизационная 410, 411
 —, линии комбинационного рассеяния 552
 —, наличие ассоциаций молекул 551
 —, отражательная способность 487
 —, поглощение в инфракрасной области 279, 280, 334, 409
 —, полосы поглощения 551, 552
- Вода, структура 550
 — тяжелая 489
 — —, чисто вращательный спектр 447
 Водород хлористый 423—426
 — —, вращательный спектр 444
 — —, поглощение инфракрасного излучения 561
 — —, спектр поглощения 424
 — —, — —, тонкая структура 423
 — — «тяжелый», спектр поглощения 425
 Вольфрам, кривые излучения 250
 —, монохроматическая испускательная способность 250
- Гальванометр 118 и д.
 —, стабильность 120
 —, условия максимальной чувствительности 122
 —, чувствительность 120
 Гидроли, 553, 554
 Гиперсенсбилизация, образование вуали 196
 —, способы 194, 195
 Глобар 248
 Горелка Ауэра 245, 246, 251
 — Бунзена 244, 245
 — —, три зоны пламени 244
 — Бурдетта 24
 — газовая 23, 24
- Дейтеропроизводные, интерпретации инфракрасных спектров 492 и д.
 —, применения 491 и д.
 Деполимеризация воды 555
 — —, влияние солей 556
 Диагностика заболеваний 57 и д.
 Дисперсия аномальная 146
 — осей симметрии некоторых кристаллов 413, 414
 Дуга угольная 256
 — —, распределение энергии в спектре 256
 Древесина, прозрачность для инфракрасных лучей 78—80
 — —, зависимость от влажности 80

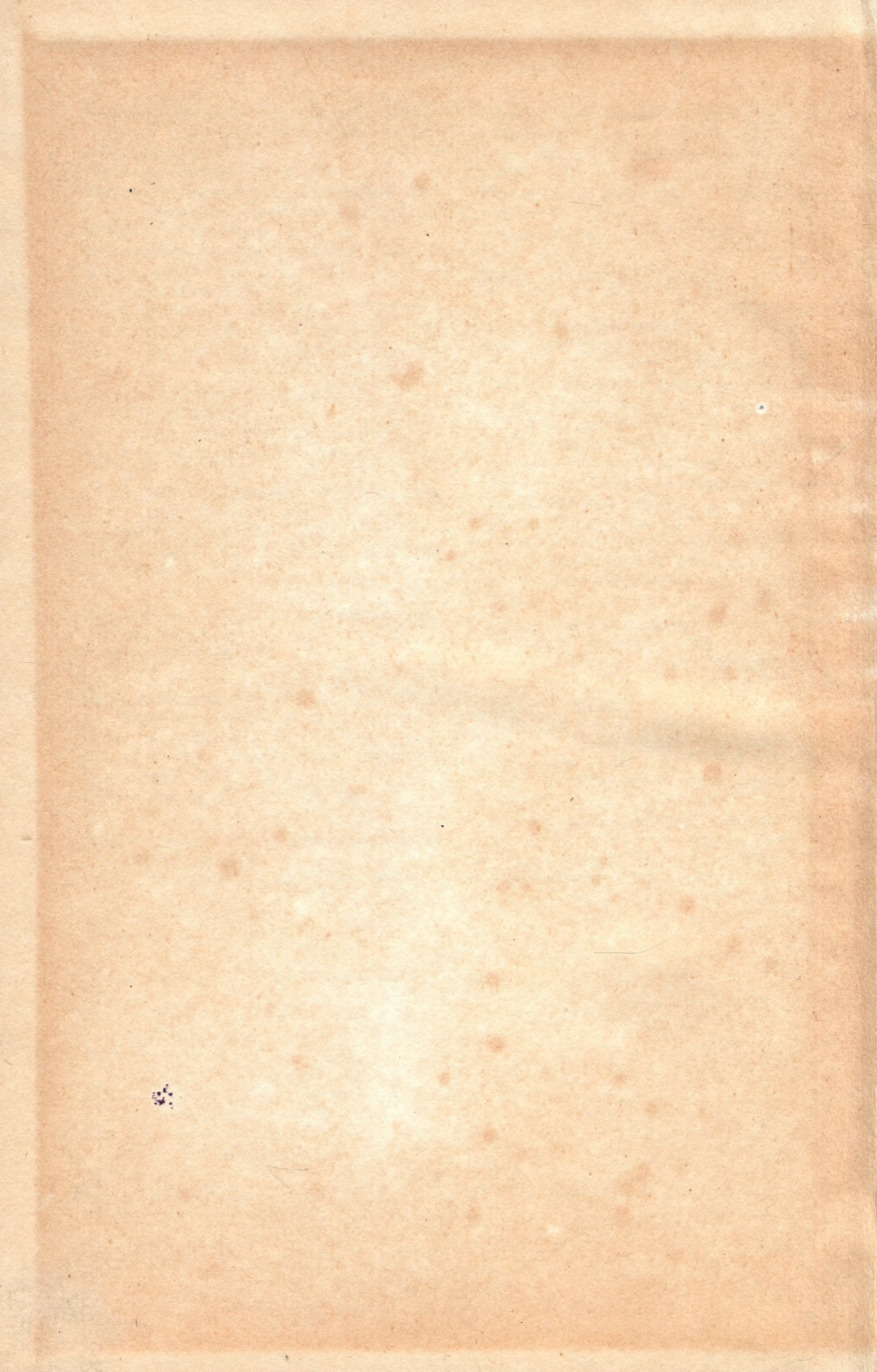
- Лампа накаливания, источник инфракрасного излучения, максимум излучения 22, 23
 — — — — —, распределение энергии в спектре 22
 — — — — —, цветовая температура 252, 253
 — — — — — с карбидизированной нитью 257, 258
 — — — — — металлической нитью 248 и д.
 — — — — — угольной нитью 21
 — — — — —, применения 258
 — — — — —, распределение энергии в спектре 253, 255, 256
 — — — — —, «серое тело» 255
 — — — — —, цветовая температура 255
 — — — — —, срок службы 254, 255
 — — — — —, эффективность 23
 — — — — — сушильная 22, 23
 — — — — — инфракрасная, испускательная способность 30
 — — — — —, номограммы для определения мощности 27—28
 Линии комбинационного рассеяния 564—566
 Листья, отражение инфракрасных лучей 69, 70
 — — — — —, влияние хлорофилла 70
 Люминесценция 203—206
- Масла, форма молекул 570
 Металлы, отражательная способность 393, 394
 — — — — —, отражение инфракрасных лучей 393 и д.
 — — — — —, щелочноземельные спектры нейтральных атомов 234—236
 Метод вариации заместителя 277, 278, 510
 — — — — — возмущений 510
 — — — — — искривления поверхности жидкости 137, 138
 — — — — — испарения 107
 — — — — —, разрешающая способность 134
 — — — — —, чувствительность 134
 — — — — — конвекционных токов 136
 — — — — — обнаружения инфракрасного излучения (эвапорография) 135, 136
 — — — — — остаточных лучей 155, 156
 — — — — — сравнения 499 и д.
 — — — — — фокальной изоляции 158, 159
 — — — — — фосфорографический 203 и д.
 — — — — —, чувствительность 210
 Микрорадиометр 107, 124, 125
 — — — — —, чувствительность 124
 Микрофотография 62
 — — — — — инфракрасная 67—69
 — — — — — окрашенных срезов тканей 68
 Модель молекулы, выбор по тонкой структуре полос 448 и д.
 — — — — — механическая 521 и д.
 — — — — — с тремя колеблющимися массами 521, 522
 — — — — — электрическая 523, 524
 — — — — —, определения колебаний 524
 Молекула, вычисление момента инерции по спектру 427
 — — — — — двухатомная, колебания 461
 — — — — —, частота 461
 — — — — — линейная 443
 — — — — —, вращение 443
 — — — — — трехатомная 476
 — — — — — многоатомная, суммарный электрический момент 513
 — — — — — нелинейная с четырьмя массами, колебания 564
 — — — — — пирамидальная типа XY_3 468—470
 — — — — —, колебания 468
 — — — — — XY_4 471, 472
 — — — — —, колебания 472
 — — — — —, тонкая структура полос поглощения 473—475
 — — — — — плоская типа XY_3 , колебания 482
 — — — — — с линейной структурой 451—453
 — — — — — с нелинейной структурой 451—453
 — — — — — с тремя различными моментами инерции 446
 — — — — —, вычисление момента инерции 447
 — — — — — сферическая, моменты инерции 430
 — — — — — типа симметричных волчков 444, 445
 — — — — — X_2Y_4 476
 — — — — — линейная 476
 Молибденит, спектральная чувствительность 213, 214
 Монокристаллы, изготовление 148
- Обертон 479—481
 Опал, определение содержания воды 411—413
 Оптические клинья 181
 Осциллятор ангармонический 418
 — — — — — гармонический 417
 — — — — —, колебательная энергия 417, 418
 — — — — —, уравнения 417, 418

- Отражение в результате рассеяния 102
— избирательное 242
- Передача тепла 19
- Печи конвекционные 37
— радиационные 37
- Пигменты, отражательная способность 397, 398
- Пиromетрия оптическая 270—272
—, использование законов излучения 270—272
- Пиromетры монохроматические 271
— радиационные 271
— с исчезающей нитью 271
- Платина, распределение энергии в спектре 251
- Пластины инфракрасные, спектральная чувствительность 189—194
- Пленка металлическая, оптимальная толщина 132
- Полимеры 371 и д.
- Полиморфизм 570
- Полосы вращательно-колебательные, исследование тонкой структуры 448 и д.
— «параллельного» типа 459—470
— —, тонкая структура 434, 435, 437, 438
— «перпендикулярного» типа 436, 438, 459, 468
— — —, тонкая структура 436, 438
- Поляризатор отражательный 386
- Порошки, отражение инфракрасного излучения 395—398
- Постоянные ангармоничности 418, 419
- Правило произведения 495—497
— —, примеры 497, 498
— отношения 498, 499
- Преобразователи электронно-оптические 226—228
- Прибор спектральный автоколлимационный 144, 145
— «Uras» 382, 383
- Приборы спектральные, градуировка 151
— с дифракционной решеткой 152, 153
- Призма постоянного отклонения 144
- Приемники неселективные 107 и д.
— селективные 184 и д.
— тепловые различных типов, сравнение 126 и д.
- Пропускание галлоидных производных 318
- Пропускание дейтерированных производных 322
—, изохроматические кривые 530, 531
— карбонатов 324, 325
— каучука 377
— масел 363—366
— насыщенных алифатических спиртов 314—317
- Пропускание стекла белого 331, 332
— окрашенного 333, 334
— тонких пленок металлов 131
— углеводов 297
— — ароматических 298, 299
— — нафеновых 310—313
— — циклических 303—309
— хлористого водорода 425
- Радиометр 125
—, чувствительность 125
- Реле фотоэлектрическое 224
- Реплики 153
- Решетка дифференциальная 146
— ступенчатая, профиль 154
- Самописцы 162
- Светосоставы 204
- Сенсибилизаторы 184 и д.
—, рецепты 189
- Сенсибилизация фотоэмульсий 184 и д.
- Серия Бальмера 233, 237
— Бергмана 233—236
— Брэккетта 234
— вторая побочная 233, 235
— главная 232, 235
— Лаймана 233
— Пашена 234, 237
— Пфунда 234
— первая побочная 232, 235
- Сигнализация инфракрасная 224
- Силикаты, максимум отражения 406
—, спектр отражения 404
- Система постоянного отклонения 139, 140
— Литтрова 140, 144, 145
— Пфунда 141
— Уодворта 139, 140, 143
- Слои флуоресцирующие 204
— фотографические 185
- Слюда, пропускание в инфракрасной области 279, 280
- Смеси, количественный анализ по линиям спектра 347 и д.
—, — — —, точность 353, 354

- Смеси углеводородов, количественный анализ 355, 356
 Соляризация 197, 198
 Спектр водорода 233
 — «инверсионный» 446
 —, тонкая структура, зависимость от момента инерции молекул 426—433
 —, —, определение момента инерции молекул 442
 —, —, экспериментальное исследование 434 и д.
 — чисто вращательный 442 и д.
 Спектрограф зеркальный 140, 141
 —, искажение изображения 140
 Спектрограф зеркальный, исправление изображения 140 и д.
 — инфракрасный 139
 —, выбор призмы 146 и д.
 — призмный 139, 142 и д.
 — регистрирующий 160, 161
 — с решеткой 142
 Спектроскопия инфракрасная, анализ масел 362—364
 — — белого стекла 330—332
 — — галоидных производных 317—319
 — — дейтеропроизводных 321—323
 — —, дисперсия приборов 284
 — —, исследование смесей 346—384
 — —, идентификация углеводородов 291—294
 — —, — функциональных химических групп 290
 — —, исследование ароматических углеводородов 297—300
 — —, — полимеров 371—374
 — —, — смесей 290
 — —, — изомеров 364—366
 — — каучука 377—379
 — —, контроль веществ 340—344
 — — минералов 324—330
 — — насыщенных алифатических спиртов 313—317
 — — окрашенных стекол 332—334
 — —, определение кристаллизационной воды 324, 328, 329
 — —, преимущества 280—282
 — —, применения 336—340
 — —, различение изомеров 345—346
 — — твердых органических веществ 319—321
 — — углеводородов нафтенных 310—313
 Спектроскопия инфракрасная углеводородов с большим числом атомов углерода 303 и д.
 — — — циклических 308
 — — — этиленовых 300—303
 Спектрофотометр инфракрасный UR-10 164—168
 Спектры вращательные, влияние туннельного эффекта 445
 — —, определение момента инерции молекул 443 и д.
 — газов, тонкая структура 420
 — дискретные 229
 — дуговые 232
 — инфракрасные, определение структуры молекул 416 и д.
 — —, — типа колебаний молекул 453 и д.
 — —, применение в кристаллографии 400 и д.
 — —, — — минералогии 400 и д.
 — —, — для химического анализа 274
 — —, расшифровка по симметрии молекул 479 и д.
 — — искровые 232
 — — испускания сплошные 236—238
 — — комбинационного рассеяния 282—283
 — — —, расшифровка по симметрии молекул 479 и д.
 — — линейчатые элементов 230—234
 — — люминесценции 229, 230
 — — молекул, полосы «параллельного» типа 428—430, 433, 434
 — —, — «перпендикулярного» типа 427—430, 433, 434
 — — молекулярные, применение и термодинамика 517 и д.
 — — отражения инфракрасные 384 и д.
 — — —, получение 385, 386
 — — поглощения инфракрасные 284 и д.
 — — —, определение компонент бензина 358—361
 — — —, получение 284—290
 — — кремнеорганических соединений 375
 — — полимеров 372—376
 — — сплошные 229 и д.
 Стекла синтетические 149
 — марок ИКС-1, ИКС-2, ИКС-3 171, 172
 — — СЗС-14, СЗС-5, СЗС-16, 173, 174
 Стимуляция видимого свечения инфракрасными лучами 203

- Структура молекул, определение по форме полос поглощения 451—452
 Сульфаты, спектр отражения инфракрасных лучей 388
 Сушка инфракрасными лучами 25—31
 — — — красок 34
 — — — лаков 35
 Тантал, — распределение энергии в спектре 251
 Телескоп электронный 227, 228
 Телефония инфракрасная, применение в военном деле 223
 — оптическая 221, 222
 Тело нечерное 248
 — черное 245—249
 — —, кривые излучения 250, 251
 Температура цветовая 249
 — — эквивалентная 249
 Теплоемкость, влияние внутреннего вращения 520
 —, вычисление из колебательных частот 517
 Теплопроводность 19, 20
 Термометр газовый, границы применимости 270
 Термопара, границы применимости 270
 Термостолбик 107, 110—112 и д.
 Термозлемент 107, 112 и д.
 — к. п. д. 116
 —, условия максимальной чувствительности 116—118
 —, чувствительность 113, 117
 —, —, зависимость от давления 117
 Техника фотографирования в инфракрасных лучах 38, 39
 Точки перехода, исследование при помощи инфракрасных спектров 526 и д.
 — —, обнаружение по пропусканию 527
 Тушение люминесценции инфракрасными лучами 203, 205
 Углеводороды алифатические насыщенные 483, 484
 — ароматические, спектр поглощения 300
 Углекислый газ, комбинационные частоты 463
 — —, частоты колебаний 462, 463
 Умножители фотоэлектронные 212, 213
 Условия правильного использования тепла 27—31
 Установка инфракрасная, к. п. д. 31, 32
 — —, —, способы увеличения 32
 — сушильная при помощи излучения 33
 — — — — конвекции 32, 33
 Фильтры для устранения видимого света 168, 169
 — — — —, кривые пропускания 170, 171
 — — — инфракрасных лучей 172, 173
 — интерференционные 174, 175
 — Христиансена 146, 178—180
 Флуоресценция 73, 230
 Формальдегид, колебания молекул 465
 —, тонкая структура полос поглощения 466, 467
 Формула Друде 250
 — Планка 239, 241
 Фосфоресценция 230
 Фосфоры «вспышечные» 207, 208
 Фотографирование глаз 62—64
 — инфракрасное в темноте 83—85
 — по методу пропускания 63
 Фотография инфракрасная 29, 38 и д.
 — — в тумане 93, 94
 — —, влияние длины волны 88 и д.
 — —, восстановление документов 47—49
 — —, выявление дефектов тканей 41—43
 — —, — поддельных драгоценных камней 55
 — —, использование для кораблевождения в тумане 97
 — —, — поляризаторов 83
 — — неба 97—99
 — — облаков 98, 99
 — —, область применения 196, 197
 — —, обнаружение болезни растений 73—75
 — —, определение карбоксигемоглобина 53
 — —, — содержания кислорода в крови 66
 — —, — применение в биологии 81—83
 — —, — — ботанике 69 и д.
 — —, — — криминологии 51
 — —, — — палеоботанике 76
 — —, — — палеонтологии 75, 76
 — —, — — полиграфии 44—46
 — —, — — судебной медицине 51
 — —, — — текстильной промышленности 41—44

- Фотография инфракрасная, установ-
 ление подлинности картин 46, 47
 — подкожная 57
 Фотопластинки 184 и д.
 Фотопроводимость молибденита 214
 — —, влияние температуры 214
 Фотосопротивление 213 и д.
 Фотоэлектролюминесценция 206
 Фотоэлемент 184 и д., 211
 — меднозакисный 218
 —, применения 218—226
 — с внешним фотоэффектом 211, 212
 — — внутренним фотоэффектом 211
 и д.
 — — запирающим слоем 218
 — селеновый 218
 —, применение в спектроскопии 218
 —, спектральная чувствительность
 211
 — сульфидсвинцовый, спектральная
 чувствительность 215
 — таллофидный 219, 223
 — цезиевый, спектральная чувстви-
 тельность 212
 Хлорофилл, влияние на отражатель-
 ную способность листьев 70
 —, пропускание 77
 Цвет вещества 279
 — «инфракрасный» 40 и д., 64 и д.
 — — и видимый 40
 Циклогексан, возможное строение
 молекул 485, 486
 Цис-и транс-форма 562, 563
 Человеческое тело, испускательная
 способность 254
 — —, потери тепла 265, 266
 Человеческое тело, потери тепла, за-
 висимость от условий 265, 266
 — —, температурное равновесие
 268, 269
 Чернение мембраны, оптимальные
 условия 133
 — приемников 130 и д.
 Штифт Нернста 183, 247, 248, 251
 Электролюминесценция 206
 Эмульсии инфракрасные 39, 40
 — —, гиперсенсibilизация 194—196
 — —, слабая чувствительность к си-
 немому цвету 53
 — ортохроматические 40
 — панхроматические 40
 Энергия диссоциации 412, 422
 — колебательная, уравнения, при-
 менения 421, 422
 Эффект Беккереля 216
 — Гершеля (эффект обращения) 197
 — —, возможности усиления 199
 — —, практические применения 199,
 200
 — — обращения, влияние предвари-
 тельной засветки 198
 — —, — толщины светочувствитель-
 ного слоя 198
 — —, — физических свойств эмуль-
 сии 198
 — —, — химической природы
 эмульсии 198
 — —, отличие от соляризации 197,
 198
 — Плотникова продольного рассея-
 ния 101 и д.
 — туннельный 437
 Эшелетта 153



3

THE HISTORY OF THE
REIGN OF
HAROLD GODWINSON
BY
J. H. P. COLEMAN
OF
THE
UNIVERSITY OF
CAMBRIDGE